d'Aix Marseille

N° C.N.R.S. A.O. 11506

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy LESGARDS

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE SUR L'ETHYLENEDIAMINO TETRAACETATOMERCURATE (II) DE SODIUM

ASSOCIATIONS EN SOLUTION
NATURE DES COMPLEXES OBTENUS A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 14 Juin 1975 devant la commission d'examen :

Jean-Paul SCHWING — André GUILLEMONAT — Henri TACHOIRE

Paul CLECHET — Jean CABANE — Jean HALADJIAN

N° C.N.R.S. A.O. 11506

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy LESGARDS

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE SUR L'ETHYLENEDIAMINO TETRAACETATOMERCURATE (II) DE SODIUM

ASSOCIATIONS EN SOLUTION
NATURE DES COMPLEXES OBTENUS A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 14 Juin 1975 devant la commission d'examen :

Jean-Paul SCHWING	André GUILLEMONAT	Henri TACHOIRE
Paul CLECHET	Jean CABANE	Jean HALADJIAN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES

D'AIX-MARSEILLE

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents : M. DUSSARDIER

J. METZGER

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

PROFESSEURS

MM.	P.	ROUARD	Physique Générale
	A.	GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	J.	METZGER	Chimie
	P.	BOUSQUET	Physique
	P.	PESTEIL	Physique
	M.	DUSSARDIER	Physiologie Animale
	P.	QUEZEL	Botanique
	F.	TESSIER	Géologie Générale
	M.	BERTRAND	Chimie
	J.	TROMPETTE	Physique
	R.	COULON	Physique
	R.	NEGRE	Biologie Végétale
	R.	KERN	Minéralogie
	L.	SIDERIADES	Physique
	JM.	SURZUR	Chimie Organique
	H.	CHANTREL	Physique de l'Espace
	J.	SOUGY	Géologie
	J.	CHOUTEAU	Physiologie Animale

MM.	R.	PHILIP	Physique
	L.	CAPELLA	Minéralogie
	P.	BILLARD	Mathématiques
	JC.	TRAYNARD	Chimie Industrielle
	A.	PONS	Botanique
	JP.	DAVID	Physique
	JC.	MAIRE	Chimie
	R.	PETIT	Physique
	G.	RASIGNI	Physique
	B.	WAEGELL	Chimie
	M.	NAUDET	Chimie des Corps Gras
	G.	MARCHIS-MOUREN	Chimie Biologique
	P.	NEVILLE	Biologie Végétale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R.	AMAR	Zoologie
	L.	DEVEZE	Biologie Marine
Mlle	S.	GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J.	CABANE	Chimie
	R.	GARRON	Physique expérimentale
	M.	GILLET	Physique
	C.	ROMAN	Physiologie Animale
	S.	MARTINUZZI	Physique
	J.	GUIDICELLI	Biologie Animale
	G.	PEIFFER	Chimie - I.U.T.
	JL.	CHEVALIER	Chimie - I.U.T.
	R.	BEDOS	Physique - I.U.T.
	J.	VALLIER	Physique - I.U.T.
	JE.	VINCENT	Chimie
	J.	VINCENTE	Biologie Animale
	G.	NOAT	Physiologie Végétale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H.	PATIN	Chimie
	F.	BIQUARD	Physique - I.U.T.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE SUR L'ETHYLENEDIAMINO TETRAACETATOMERCURATE (II) DE SODIUM

ASSOCIATIONS EN SOLUTION

NATURE DES COMPLEXES OBTENUS A L'ETAT SOLIDE

A la mémoire de ma mère,

à ma femme, à mes enfants,

à mon père,

à ma famille.

Ce travail a été réalisé sous la responsabilité de Monsieur le Professeur André GUILLEMONAT au laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille.

Qu'il me soit permis de manifester toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur GUILLEMONAT pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi qu'à Monsieur le Professeur TRAYNARD.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean HALADJIAN, Chargé de recherche au C.N.R.S. pour son aide constante dans la conduite de ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur Henri Tachoire de l'Université de Provence et son équipe de recherche pour m'avoir permis de réaliser une étude calorimétrique.

Monsieur le Professeur Jean-Paul SCHWING de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg et Monsieur le Professeur Paul CLECHET de l'Ecole Centrale de Lyon m'ont fait l'honneur de porter un jugement sur ce travail et de participer, ainsi que Monsieur le Professeur Jean CABANE de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, à mon jury de thèse. J'ai été très sensible à l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude et je leur exprime ma reconnaissance très respectueuse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 3

NOTATIONS 7

CHAPITRE 1

LE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE - PREPARATION ET PROPRIETES EN SOLUTION 11

1.1. NATURE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE A L'ETAT SOLIDE 15

1.1.1. - Préparation 15

1.1.2. - Techniques d'analyse 16

1.1.3. - Résultats d'analyse 17

1.1.4. - Thermogravimétrie 20

1.2. ISOPOLYASSOCIATION DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN SOLUTION 23

1.2.1. - Technique cryométrique 23

1.2.2. - Détermination de l'abaissement moléculaire normal 27

1.2.3. - Diminution de la quantité de particules dans les solutions de complexe EDTA mercurique 28

CHAPITRE 2

SOLUBILITE ET REACTIVITE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN PRESENCE DE CERTAINS SELS MINERAUX 32

2.1. SOLUBILITE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN PRESENCE DE PERCHLORATE DE SODIUM - OBTENTION D'UN COMPLEXE MIXTE A L'ETAT SOLIDE 34

2.1.1. - Système ternaire Na_2HgY - $NaClO_4$ - H_2O à 25°C. 34

2.1.2. - Stabilité du complexe mixte à l'état solide .. 39

2.2. ETUDE D'UNE EVENTUELLE INTERACTION DE L'ION PERCHLORATE AVEC L'ION COMPLEXE HgY^{2-} EN SOLUTION 41

2.2.1. - Etude conductimétrique 41

2.2.2. - Etude spectrophotométrique U.V. 41

CHAPITRE 3

NEUTRALISATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE PAR LA SOUDE - ISOPOLYASSOCIATION 44

3.1. ETUDE CRYOMETRIQUE DE LA VARIATION DE LA QUANTITE DE PARTICULES 48

3.2. ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE LA NEUTRALISATION 51

3.2.1. - Partie expérimentale 51

3.2.2. - Interprétation des résultats 53

CHAPITRE 4

ACIDIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE - COMPLEXES ACIDES A L'ETAT SOLIDE 64

4.1. ETUDE CRYOMETRIQUE DE L'ACIDIFICATION DE SOLUTIONS DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE 66

4.2. NATURE DES PHASES SOLIDES OBTENUES PAR ACIDIFICATION DE SOLUTIONS DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE 69

4.2.1. - Le complexe EDTA mercurique acide 69

4.2.2. - Les complexes mixtes EDTA mercuriques acides . 70

CHAPITRE 5

LES COMPLEXES HALOGENO(EDTA)MERCURIQUES 77

5.1. LES COMPLEXES MIXTES A L'ETAT SOLIDE 80

5.1.1. - Préparation 80

5.1.2. - Analyse des phases solides 81

5.1.3. - Thermogravimétrie 83

5.2. STABILITE DES IONS COMPLEXES $HgXY^{3-}$ EN SOLUTION AQUEUSE 87

5.2.1. - Etude potentiométrique (ph) 87

5.2.2. - Etude calorimétrique 91

5.2.3. - Etude potentiométrique (pI) 98

5.2.4. - Etude polarographique 100

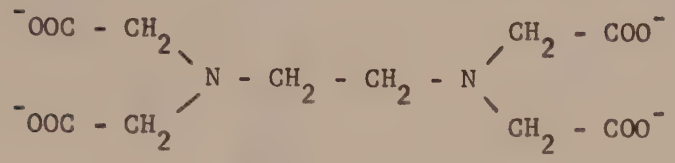
DISCUSSION ET CONCLUSION 104

ANNEXE 112

BIBLIOGRAPHIE 124

INTRODUCTION

L'ion éthylènediaminotétraacétate (EDTA), de symbole Y^{4-} et de formule



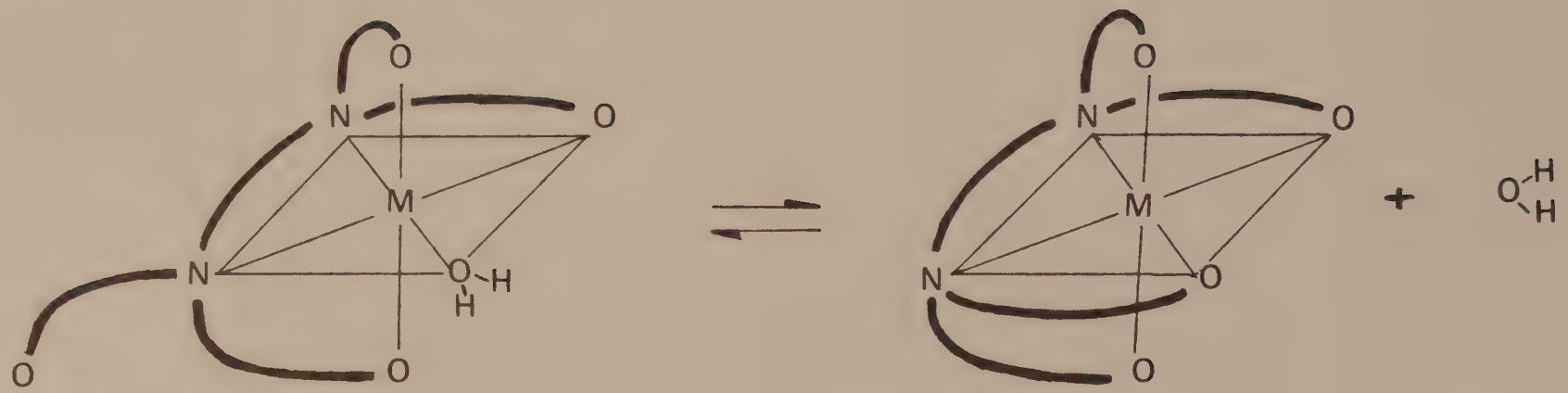
possède six groupements donneurs d'électrons susceptibles de se lier aux cations métalliques pour former des complexes stables en solution, complexes que l'on peut également isoler à l'état solide.

La structure des ions complexes MY^{2-}, où M^{2+} représente des cations divalents d'éléments de transition, a déjà été étudiée par de nombreux auteurs. La discussion porte, en général, sur le choix d'une penta ou d'une hexacoordination du cation métallique avec l'EDTA dans la structure octaédrique du complexe, la sixième position dans la sphère de coordination pouvant être occupée par une molécule d'eau (cf. figure 1).

A l'état solide, il existe essentiellement deux types de composés. Des sels complexes "neutres" $Na_2MY.aq.$ et des sels complexes "acides" $H_2MY.aq.$ On constate que ces complexes hydratés présentent des différences dans la teneur en eau de cristallisation selon la technique de préparation utilisée (1)(2)(3). Les études de spectrométrie infrarouge et de diffraction aux rayons X conduisent, en général, à l'hypothèse de l'hexacoordination dans le cas des complexes "neutres" (1) et de la pentacoordination dans le cas des complexes "acides" (4)(5)(6). Certains auteurs envisagent également la tri ou la tétracoordination pour ces derniers complexes (7)(8)(9). Ces données structurales, plus fournies dans le cas des composés "acides", portent principalement sur les complexes du cuivre et du nickel. Quant au mercure il n'existe, à notre connaissance, qu'une étude de spectrométrie infrarouge relative au complexe $Na_2HgY.2,5H_2O$, pour lequel le "caractère ionique" des quatre liaisons carboxyle-mercure est mis en relief (1).

En solution, la stabilité des complexes MY^{2-} dépend de la structure électronique du cation : $Zn < Cd < Co < Ni < Cu < Hg$ (10).

Figure 1



Equilibre : penta ⇌ hexacoordination

En milieu acide, prédomine l'espèce protonée HMY^- dont la constante d'acidité semble pratiquement indépendante du cation M^{2+} (11). Pour certains métaux de transition divalents, on a mis également en évidence en milieu basique l'existence de complexes mixtes hydroxo de type $M(OH)Y^{3-}$, (10)(12)(13)(14)(15).

La structure de ces complexes en solution semble moins bien définie qu'à l'état solide. En milieu neutre, en effet, il existe une divergence certaine entre les partisans d'une prépondérance de la pentacoordination du cation métallique avec l'EDTA (11)(16)(17)(18)(19) et ceux de l'hexacoordination (20)(21)(22)(23)(24)(25). En fait, les derniers travaux sur la question tendent à montrer que les deux structures doivent être envisagées, en équilibre (18)(22)(23)(24), par suite de la grande labilité des liaisons carboxyle-métal (26) (27), les liaisons azote-métal étant considérées comme plus fortes.

Une première remarque qui se dégage de l'ensemble de ces travaux est la part relativement faible consacrée aux complexes du mercure ; les quelques rares données qui s'y rapportent mettent en relief leur caractère particulier par rapport aux autres complexes MY^{2-} des métaux de transition divalents. L'étude spectrométrique infrarouge en solution dans l'eau lourde, réalisée par Sawyer et Tackett (28), met ainsi en évidence une protonation de l'azote en milieu acide alors que, dans le cas des autres complexes métalliques, les protons se fixent invariablement sur des groupements carboxyliques (28). Des mesures calorimétriques (29)(30) montrent par ailleurs que l'enthalpie de formation du complexe mercurique est deux fois plus élevée que celle des autres complexes d'éléments de transition divalents. Dans une mise au point consacrée aux composés de coordination, et plus particulièrement aux complexes des métaux avec les acides aminopolycarboxyliques du type EDTA (31), Gillard et Irving soulignent le caractère particulier des liaisons -N-Hg(II)-N- marqué par la préférence pour la disposition axiale de ce système coordiné.

Le but de ce travail est d'élucider le problème du comportement particulier du complexe EDTA mercurique en solution en comblant les lacunes sur les données physico-chimiques relatives à ce complexe.

Il est nécessaire tout d'abord d'étudier la solubilité et la réactivité de l'EDTA mercurique dans les différents milieux minéraux susceptibles d'être utilisés.

La détermination des données de solubilité, en particulier par l'établissement de diagrammes d'équilibre de phases, doit permettre d'isoler par ailleurs différents complexes à l'état solide dont on précisera la nature et la stabilité thermique par thermogravimétrie.

L'étude de l'existence de phénomène d'association mis en évidence par cryométrie en milieu salin, sera vérifiée par potentiométrie, technique ayant déjà fait ses preuves dans la résolution de tels problèmes.

La structure de ces complexes (degré de chélation) dépendant fortement de la présence d'autres coordinats, on a été amené à étendre les recherches au cas de la formation de complexes mixtes en présence de certains sels minéraux. L'existence d'équilibres de cette nature, déjà signalée dans la littérature (36)(37)(38)(43) est effectivement susceptible de fournir des indications supplémentaires sur la réactivité du complexe EDTA mercurique en solution aqueuse. Dans le cadre de ce travail, on s'est limité à la formation de complexes mixtes en milieu halogènure. On envisage d'utiliser les techniques calorimétriques et polarographiques pour compléter les résultats obtenus par potentiométrie.

NOTATIONS

A : Ion complexe monomère hydroxo $Hg(OH)Y^{3-}$.

AH : Ion complexe monomère aquo $Hg(H_2O)Y^{2-}$, qu'on écrira plus simplement HgY^{2-}, en faisant abstraction de la molécule d'eau.

A_pH_q : Formule générale d'un complexe formé à partir de p ions monomères A et q protons.

c : Concentration analytique du complexe HgY^{2-}, supposé sous la forme monomère, exprimée en mole par litre.

c_o : Concentration analytique initiale pour $x = 0$.

h, ph : Respectivement, concentration des ions H^+ hydratés et son cologarithme.

k : Constante de formation relative à l'équilibre : $M^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-}$.

k_1 : Constante d'acidité relative à l'équilibre : $AH \rightleftharpoons A + H^+$.

k_2 : Constante d'acidité relative à l'équilibre : $A_2H_2 \rightleftharpoons A_2H + H^+$.

k_{cn} : Constante d'association relative à l'équilibre : $nAH \rightleftharpoons A_nH_n$.

k_e : Produit ionique apparent de l'eau.

k_H : Constante d'acidité relative à l'équilibre : $H[HgY]^- \rightleftharpoons HgY^{2-} + H^+$.

k_X : Constante de dissociation apparente du complexe mixte relative à la réaction : $HgXY^{3-} \rightleftharpoons HgY^{2-} + X^-$.

M^{2+} : Ion métallique divalent de transition.

N : Quantité de particules anioniques libre en solution par mole de soluté supposé sous la forme monomère.

oh, poh : Respectivement, concentration des ions OH^- libres et son cologarithme.

pA : Cologarithme de la concentration des ions A.

S_X : Surface potentiométrique au taux X.

V : Dilution ou volume moléculaire exprimé en litre par mole. On a $V = 1/c$.

x, y : Respectivement, rapport des quantités d'ions OH^- et H^+ ajoutés par mole de complexe AH, supposé sous la forme monomère.

X : Taux d'ions OH^- ayant réagi par mole de complexe AH, supposé sous la forme monomère. On a $X = x + \frac{h - oh}{c}$.

X^- : Cl^-, Br^- ou I^-.

Y^{4-} : EDTA.

CHAPITRE 1

LE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE

PREPARATION ET PROPRIETES EN SOLUTION

L'EDTA réagit en solution aqueuse avec les cations divalents M^{2+} des éléments de transition pour donner des complexes stables

$$Y^{4-} + M^{2+} \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} MY^{2-} \qquad (a)$$

La stabilité de ces complexes varie assez sensiblement avec la structure électronique du cation. Les valeurs moyennes de la constante, relative à la réaction (a), trouvées dans la littérature (10) sont indiquées sur la figure 2.

L'ion complexe HgY^{2-} est l'espèce prépondérante en solution dans un domaine de pH de 4 à 8 environ. En milieu plus acide, il y a formation de l'espèce $H[HgY]^-$ suivant l'équilibre ;

$$H[HgY]^- \overset{k_H}{\rightleftharpoons} HgY^{2-} + H^+ \qquad (b)$$

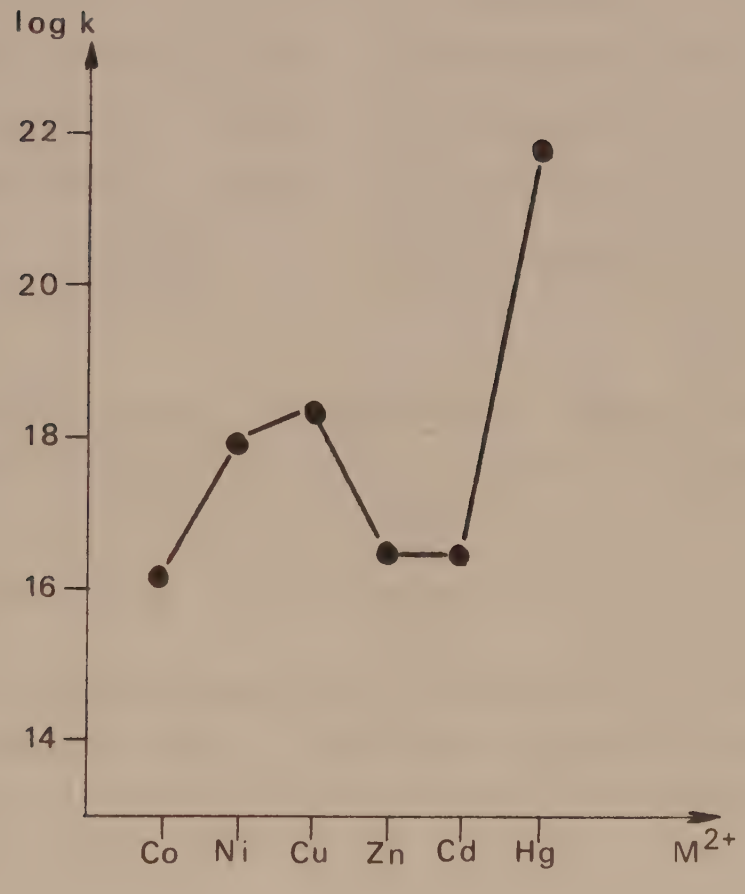
La constante d'acidité de cet ion complexe pk_H est de l'ordre de 3, comme pour les autres complexes d'éléments de transition cités (11).

En milieu basique, il y a apparition du complexe mixte hydroxo, $Hg(OH)Y^{3-}$, qu'on peut considérer comme la base conjuguée de l'acide faible HgY^{2-} en écrivant la réaction d'équilibre acido-basique

$$HgY^{2-} + H_2O \overset{k_1}{\rightleftharpoons} Hg(OH)Y^{3-} + H^+ \qquad (c)$$

Le tableau I résume les valeurs de pk_1 de la réaction (c) trouvées dans la littérature.

Figure 2



Stabilité des complexes de l'EDTA avec certains cations divalents d'éléments de transition (10)

Tableau I

Constante d'équilibre acido-basique $HgY^{2-}/Hg(OH)Y^{3-}$

pk_1	Conditions expérimentales	Technique	Référence
9,1	20°C - KNO_3 : 0,1 M	Polarographie	(39)
9,3	25°C - $NaClO_4$: 0,1 M	Potentiométrie (pHg)	(12)
9,04	25°C - KNO_3 : 0,1 M	Polarographie	(13)
9,11	20°C - $NaNO_3$: 0,1 M	Potentiométrie (pHg)	(14)
8,9	20°C - $(NH_4)NO_3$: 0,1 M	Potentiométrie (pH)	(15)

En 1959, Sawyer et Paulsen (1) ont préparé une série de complexes de formule $Na_2MY.aq.$ à partir du chlorure correspondant $MCl_2.aq.$ et du sel disodique de l'EDTA, $Na_2H_2Y.2\ H_2O$, suivant la réaction :

$$MCl_2 + Na_2H_2Y \rightleftharpoons Na_2MY + 2\ HCl \qquad (d)$$

Après neutralisation par $NaHCO_3$ et concentration des solutions, les complexes métalliques ont été précipités par addition d'éthanol. Les auteurs cités ont ainsi obtenu, entre autres, le complexe mercurique cristallisé de formule $Na_2HgY.2,5H_2O$.

1.1. NATURE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE A L'ETAT SOLIDE

1.1.1. - Préparation.

L'éthylènediaminotétraacétatomercurate (II) de sodium est obtenu en solution aqueuse par action directe d'oxyde mercurique sur le sel disodique de l'EDTA (40). On a la réaction :

$$HgO + Na_2H_2Y \longrightarrow Na_2HgY + H_2O \qquad (e)$$

On pèse des quantités stoéchiométriques d'oxyde mercurique rouge et de $Na_2H_2Y.2\ H_2O$, échantillons R.P. pour analyses, que l'on met en suspension dans une quantité d'eau déminéralisée telle que la solution de complexe mercurique que l'on désire obtenir soit environ molaire. Il est indispensable d'agiter énergiquement le mélange hétérogène durant quelques heures pour obtenir une parfaite solubilisation.

Le rapport $HgO/Na_2H_2Y.2\ H_2O$ peut être éventuellement supérieur à 1, l'excès d'oxyde ne réagissant pas.
La solution est filtrée (porosité 4), puis concentrée par évaporation au bain-marie à 60°C.

Les cristaux obtenus se présentent sous forme de longs bâtonnets transparents pouvant atteindre plusieurs centimètres de long ; efflorescents, ils se transforment au contact de l'air, à la température ambiante, en une poudre blanche par perte d'une certaine quantité d'eau de cristallisation. Les cristaux peuvent être conservés indéfiniment, de préférence à froid ($\sim$ 0°C), à l'abri de l'air et de la lumière pour éviter toute décomposition photochimique.

La solubilité, dans l'eau à 25°C, des cristaux de complexe mercurique est environ de 780 grammes par litre (1,46 M).

On a également utilisé dans un but de comparaison la technique, préconisée par Sawyer et Paulsen (1) et confirmée par Moehrle (41), qui consiste à faire précipiter le complexe mercurique en milieu eau-éthanol ou eau-acétone. Le précipité blanc ainsi obtenu est filtré, lavé avec le solvant utilisé puis séché sous vide dans un dessicateur à potasse à la température ambiante. Il est indispensable d'éliminer complètement toutes traces d'acétone ou d'alcool susceptibles d'entrainer une réduction de l'ion mercurique (42).

Les avantages de notre technique sur la deuxième, citée dans la littérature, sont évidents :
- possibilité d'utilisation d'un réactif en excès (HgO) ;
- suppression d'une opération : la neutralisation de l'acidité formée en solution (cf. réaction d) ;
- absence des ions chlorures susceptibles de former des complexes mixtes avec l'EDTA mercurique (36)(38)(43).

Ajoutons que la cristallisation par évaporation des solutions aqueuses a permis d'isoler pour la première fois des cristaux bien définis, alors que la précipitation en milieu eau-éthanol ou eau-acétone conduit à une poudre blanche. Ces deux produits ne diffèrent en fait que par leur teneur en eau de cristallisation.

1.1.2. - Techniques d'analyse.

a) Dosage de l'ion Hg^{2+} par gravimétrie.

Le mercure est dosé gravimétriquement, à l'état de sulfure HgS, en s'inspirant d'une technique de dosage de la thioacétamide employée par Washizuka (44).

En milieu tamponné par le mélange $NH_4OH/(NH_4)NO_3$, de pH voisin de 10 et de concentration totale en NH_4OH et $(NH_4)NO_3$ de 0,3 M environ, le complexe HgY^{2-} est détruit en présence d'un excès de thioacétamide et

le mercure précipite quantitativement sous forme de sulfure. Le précipité filtré (porosité 4) est séché sous vide dans un dessicateur à potasse jusqu'à poids constant. En opérant sur des échantillons de l'ordre de 0,002 mole de complexe, ce qui conduit à des masses de sulfure mercurique de 500 mg environ, on obtient aisément une précision de 0,5%.

b) Dosage du carbone, de l'azote et de l'hydrogène par microanalyse.

La détermination des teneurs des échantillons en carbone, azote et hydrogène est effectuée sur un analyseur CHN-O Technicon. L'écart maximum obtenu lors de séries d'analyses ne dépasse pas, en valeur absolue, 0,25% pour C, 0,10% pour H et 0,25% pour N.

La teneur globale en élément hydrogène déterminée par cette technique représente les atomes contenus dans l'EDTA et ceux qui proviennent des molécules d'eau. Il est donc possible d'obtenir par différence une valeur assez correcte de la teneur en eau de cristallisation du complexe mercurique.

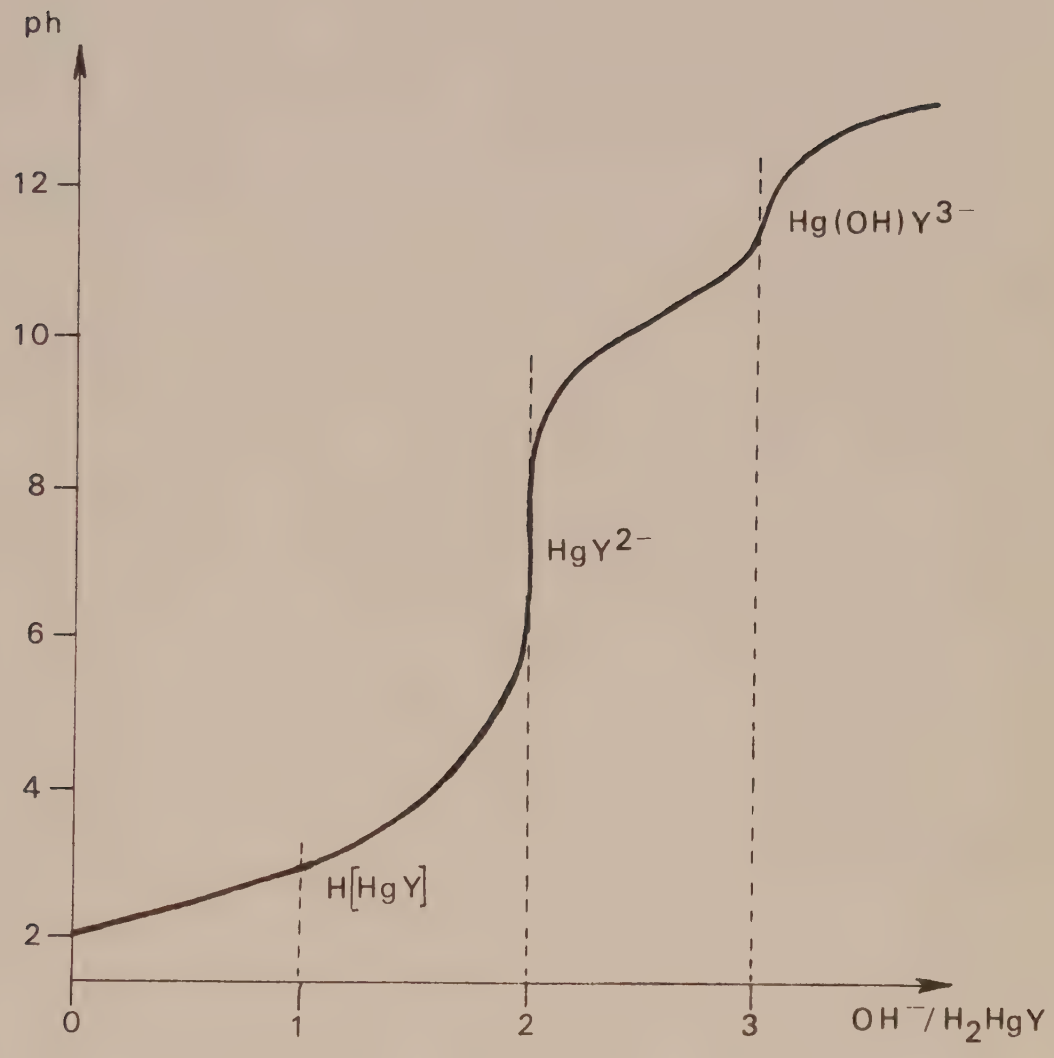
c) Dosage de l'EDTA par potentiométrie.

Compte tenu de la réaction d'équilibre acido-basique (cf. introduction du chapitre : réaction c), le titrage du complexe mercurique peut être effectué directement par acidimétrie (cf. fig. 3). La précision du dosage potentiométrique est de l'ordre de 0,8%.

1.1.3. - Résultats d'analyse.

Le tableau II résume les résultats d'analyse, exprimés en pourcentage de complexe Na_2HgY, obtenus pour des échantillons provenant de chacun des deux procédés de préparation.

Figure 3



Titrage potentiométrique du complexe EDTA mercurique

Tableau II

Pourcentage de Na_2HgY dans la phase solide

Mode de préparation	Technique d'analyse		
	Gravimétrie	Microanalyse	Potentiométrie
Evaporation de la solution aqueuse*	86,6 ± 0,5 85,4 ± 0,5	- -	86,4 ± 0,8 85,0 ± 0,8
Précipitation en milieu éthanol	93,3 ± 0,5	92,3 ± 1,3	92,8 ± 0,8
Pourcentage théorique	$Na_2HgY.6,5\ H_2O$** : 82,0 $Na_2HgY.2,5\ H_2O$: 92,2		

On peut remarquer la bonne concordance des résultats obtenus à partir des différentes techniques. On constate, par contre, une différence importante dans la teneur en complexe suivant le mode de préparation.

D'après Sawyer et Paulsen, le complexe qui précipite en milieu éthanol a pour formule $Na_2HgY.2,5\ H_2O$, correspondant à une teneur en Na_2HgY de 92,2%, résultat en accord avec ceux du tableau II.

En ce qui concerne les cristaux obtenus par évaporation de la solution de complexe en milieu aqueux, on note une teneur en Na_2HgY nettement inférieure et variable avec les échantillons. De plus, la technique de la microanalyse présente des difficultés dans le cas d'un composé ayant un caractère efflorescent.

* Echantillons réduits en poudre

** Résultat de thermogravimétrie (cf. § 1.1.4.)

Pour préciser le degré d'hydratation de ce complexe on a fait appel à la technique thermogravimétrique.

1.1.4. - Thermogravimétrie.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une thermobalance Adamel à enregistrement graphique munie d'un dispositif permettant d'effectuer des essais sous atmosphère d'air humide. On y a associé un enregistreur de température MECI permettant d'en suivre l'évolution au cours de chaque essai (40).

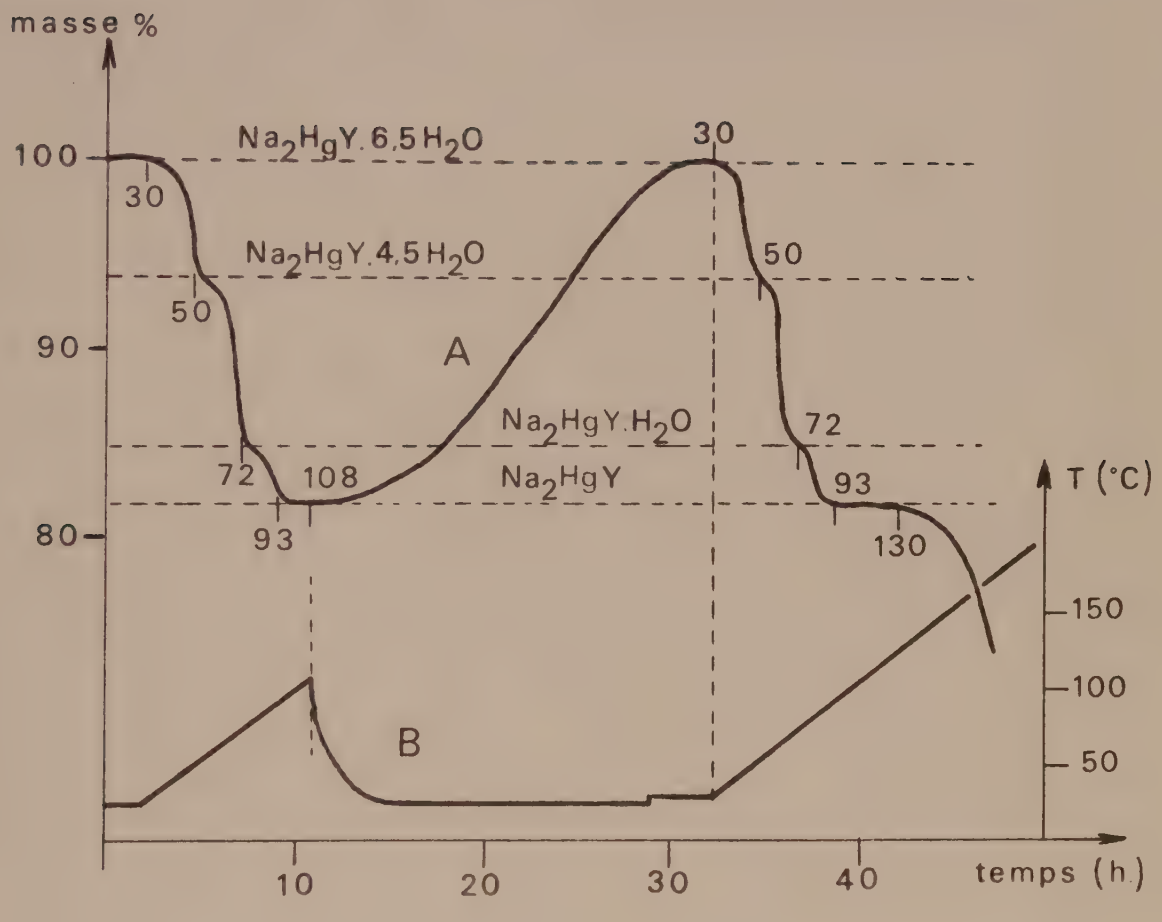
Pour vérifier l'éventuelle réversibilité de l'hydratation, on a utilisé la technique des cycles de déshydratation-réhydratation décrite par Haladjian et Carpéni (45). La vitesse de chauffage a été de 10°C par heure et le refroidissement libre.

L'étude thermogravimétrique, dont les résultats sont représentés par la figure 4, montre que le complexe mercurique cristallise de sa solution aqueuse avec 6,5 molécules d'eau. En atmosphère d'air humide (air saturé d'eau à 22°C), la déshydratation commence à 30°C. La courbe thermogravimétrique révèle l'existence d'hydrates inférieurs à 4,5 et 1 molécules d'eau. Contrairement à ceux de la littérature, nos résultats n'ont pas mis en évidence d'hydrates à 2,5 H_2O. La technique des cycles de déshydratation-réhydratation montre que les 6,5 molécules d'eau de cristallisation du complexe sont structuralement réversibles.

Si le chauffage est poursuivi au delà de 130°C environ, le complexe anhydre se décompose avec brunissement du sel et dégagement de produits azotés d'odeur désagréable.

On trouve dans la littérature des études thermogravimétriques concernant les complexes hydratés de l'EDTA avec le cuivre, le zinc, le cobalt et le manganèse (2)(3). On constate que ces complexes ont une bonne stabilité thermique. Ils ne commencent à perdre leurs premières molécules

Figure 4



Cycle de déshydratation - réhydratation réversible suivi d'un cycle de décomposition du complexe $Na_2HgY.6,5H_2O$

A : *Courbe des masses (ordonnées de gauche)*

B : *Courbe des températures (ordonnées de droite)*

d'eau de cristallisation que vers 100°C pour le manganèse et 140-150°C pour les autres. Les composés anhydres ne sont obtenus que vers 250-260°C.

Une première remarque qui se dégage de ce travail est que la stabilité thermique du complexe EDTA mercurique semble moins grande que celle des autres complexes EDTA avec les métaux de transition divalents.

1.2. ISOPOLYASSOCIATION DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN SOLUTION

En solution aqueuse le complexe mercurique présente un certain intérêt du point de vue analytique du fait de la réversibilité du phénomène de réduction de ce complexe à l'électrode à goutte de mercure, ce qui permet l'utilisation de celle-ci comme électrode indicatrice dans le dosage des ions métalliques donnant des complexes avec l'EDTA (12)(14) (46).

Une autre propriété de l'EDTA mercurique, qui ne semble pas signalée dans la littérature, est celle de conduire à des phénomènes d'association en solution aqueuse, phénomènes que l'on ne retrouve pas avec les complexes des autres éléments de transition, comme le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et le cadmium.

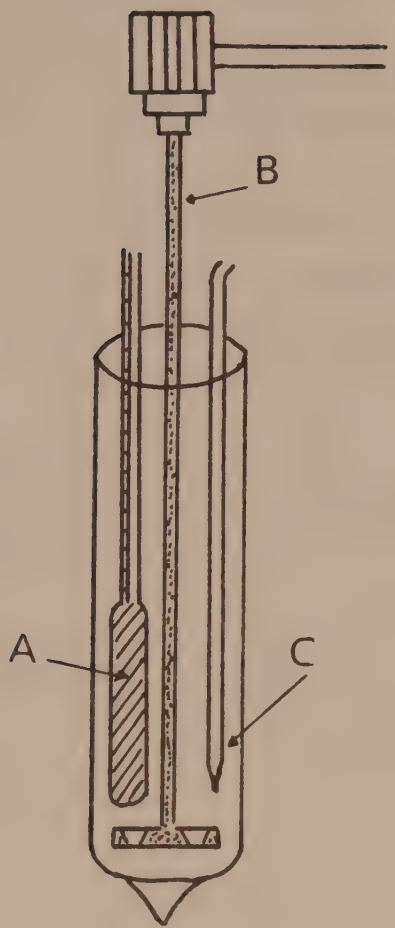
L'étude de l'association du complexe mercurique a été abordée, dans une première étape, au moyen de la technique cryométrique en milieu salin au point de transition du sulfate de sodium décahydraté (32,384°C) (47).

1.2.1. - Technique cryométrique.

Le montage, représenté sur la figure 5, est constitué essentiellement par un vase Dewar reposant sur un support-élévateur de laboratoire "Boy" et dans lequel plonge un thermomètre différentiel Beckmann de précision au 1/500°C. L'agitation est réalisée par un vibreur Prolabo. Au cours des expériences, le vase est fermé par un couvercle en polystyrène.

Pour mesurer la température de cristallisation commençante du décahydrate, on utilise une méthode cinétique. La solution à étudier est chauffée jusqu'à 37°C environ avant d'être ajoutée dans le cryomètre

Figure 5



Cryomètre

A : *Thermomètre de précision*

B : *Vibreur*

C : *Pointe de burette*

qui contient déjà du sulfate de sodium anhydre, produit Merck de pureté 99,9%. Le mélange hétérogène est alors agité énergiquement. Le refroidissement libre est lent du fait de la faible différence de température existant entre la solution et l'air ambiant. Lorsque la cristallisation du décahydrate s'amorce, on assiste, comme le montre la figure 6, à une remontée de la température jusqu'à un certain maximum T qui est atteint au bout de 15 à 20 minutes et qui se maintient environ 20 minutes.

Cette valeur T peut être considérée comme une valeur approchée correcte de la température de cristallisation commençante du fait de l'importance de la capacité calorifique, volume d'environ 120 cm^3, et de la faible différence de température existant entre la solution et l'air ambiant.

Les analyses des prélèvements, en vue de la détermination de la molalité m du soluté à la température T, sont réalisées par les méthodes déjà décrites au paragraphe 1.1.2.

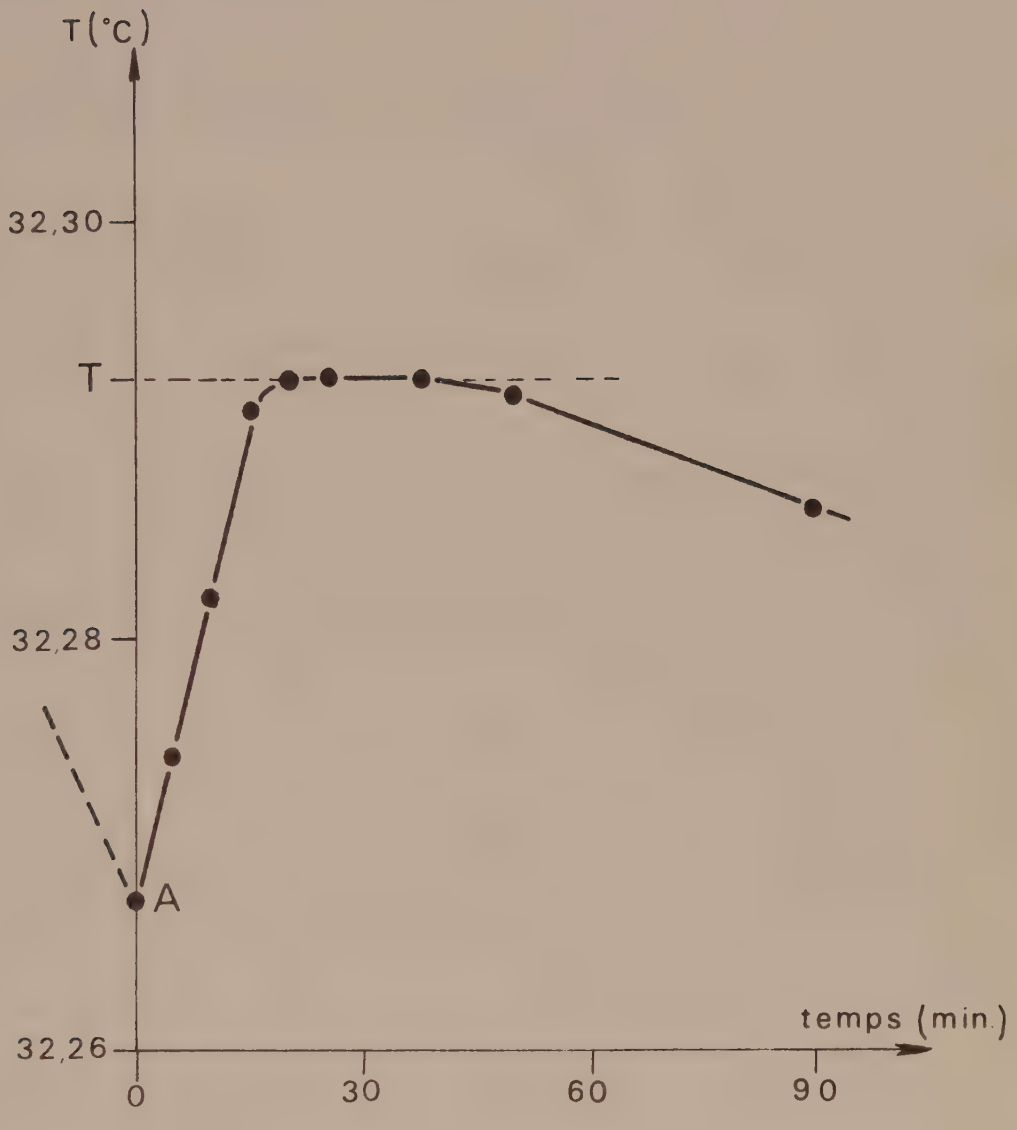
On a pu constater, par une série d'expériences, comme le montre le tableau III lors de la détermination de T_o (solvant pur) que, compte tenu de la simplicité du cryomètre, la reproductibilité et la stabilité des mesures sont satisfaisantes.

Tableau III

Exemple d'étalonnage du thermomètre

Temps (min.)	Température (Echelle de graduation du Beckmann)			
5	0,964	0,980	0,972	0,976
10	0,983	0,982	0,976	0,981
15	0,984	0,982	0,980	0,982
20	0,984	0,982	0,980	0,982
25	0,984	0,982	0,980	0,982
30	0,984	0,982	0,980	0,982
35	0,984	0,982	0,980	0,982
40	0,984	0,982	0,980	0,982

Figure 6



Exemple de mesure cryométrique

A : *Amorce de la cristallisation du décahydrate*

$T_o = 0,982 \pm 0,002$

Cette température T_o, indiquée par le thermomètre, correspond à 32,384°C.

1.2.2. - Détermination de l'abaissement moléculaire normal.

L'abaissement cryométrique $\Delta\theta$ est proportionnel à la quantité totale de particules p cryométriquement actives :

$$\Delta\theta = K.p \qquad (1)$$

Si on utilise des solutions de chlorure de sodium pour déterminer l'abaissement moléculaire normal K, p sera égal à la molalité m de la solution en chlorure de sodium, l'ion Cl^- contribuant seul à l'abaissement cryométrique. D'où :

$$K = \frac{\Delta\theta}{m} \qquad (2)$$

En opérant dans un domaine de concentration assez vaste, on observe une constance du rapport $\Delta\theta/m$ (cf. tableau IV), ce qui confirme le caractère quasi idéal du milieu utilisé.

Tableau IV

Détermination de la constante cryométrique

$\Delta\theta$	m	K
0,200	0,071	2,82
0,197	0,070	2,77
0,364	0,131	2,78
0,564	0,200	2,82
0,563	0,202	2,82
0,568	0,205	2,77
0,729	0,264	2,76
0,945	0,337	2,80
0,936	0,338	2,77

$$K = 2,79 \pm 0,04°C/mole$$

Ce résultat est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature et résumées par Lemaire (48), valeurs qui varient entre 2,68 et 2,83.

1.2.3. - Diminution de la quantité de particules dans les solutions de complexe EDTA mercurique.

On a étudié l'abaissement cryométrique provoqué par des solutions d'une série de complexes de l'EDTA avec des éléments de transition divalents, Na_2MY, de molalité m = 0,123. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V

Cryométrie de complexes Na_2MY

Cation M	$\Delta\upsilon$	$\Delta\theta/K = p$
Cobalt	0,348	0,125
Nickel	0,347	0,124
Cuivre	0,341	0,122
Zinc	0,344	0,123
Cadmium	0,337	0,121
Mercure	0,152	0,054

On constate que la quantité de particules p trouvée en solution correspond en général à la concentration m, comme on pouvait s'y attendre, alors que dans le cas du mercure il est très nettement inférieur à m, ce qui est l'indice de l'existence d'un phénomène d'association.

Pour confirmer celui-ci, l'étude a été reprise d'une manière plus systématique, en mesurant la variation de la quantité de particules libres en

fonction de la dilution.

L'expression de N, quantité de particule libre (cf. notations), est donnée par la relation (3) :

$$N = p/m \qquad (3)$$

soit en utilisant la relation (1) :

$$N = \Delta\theta/K.m \qquad (4)$$

Ce terme N représente l'inverse du degré d'association de l'ion complexe considéré.

Le tableau VI résume l'ensemble des résultats exprimant la variation des valeurs de N en fonction de solutions de molalité variant de 0,023 à 0,925 m.

Tableau VI

Diminution de la quantité de particule libre en fonction de la dilution

$\Delta\upsilon$	m	N	$\Delta\theta$	m	N
0,044	0,023	0,720	0,371	0,386	0,346
0,072	0,043	0,600	0,378	0,394	0,344
0,118	0,086	0,490	0,384	0,404	0,352
0,137	0,096	0,513	0,424	0,446	0,340
0,180	0,144	0,442	0,421	0,450	0,336
0,232	0,201	0,413	0,507	0,538	0,337
0,252	0,222	0,400	0,660	0,714	0,331
0,312	0,295	0,372	0,770	0,821	0,336
0,318	0,306	0,374	0,856	0,925	0,331

On a analysé les prélèvements effectués sur chaque solution en utilisant

les techniques déjà décrites (cf. § 1.1.2.).

Il apparait nettement, sur la figure 7, que la valeur de N tend vers une limite égale à 0,33 en solution concentrée, c'est-à-dire que le degré maximum d'association serait de 3.

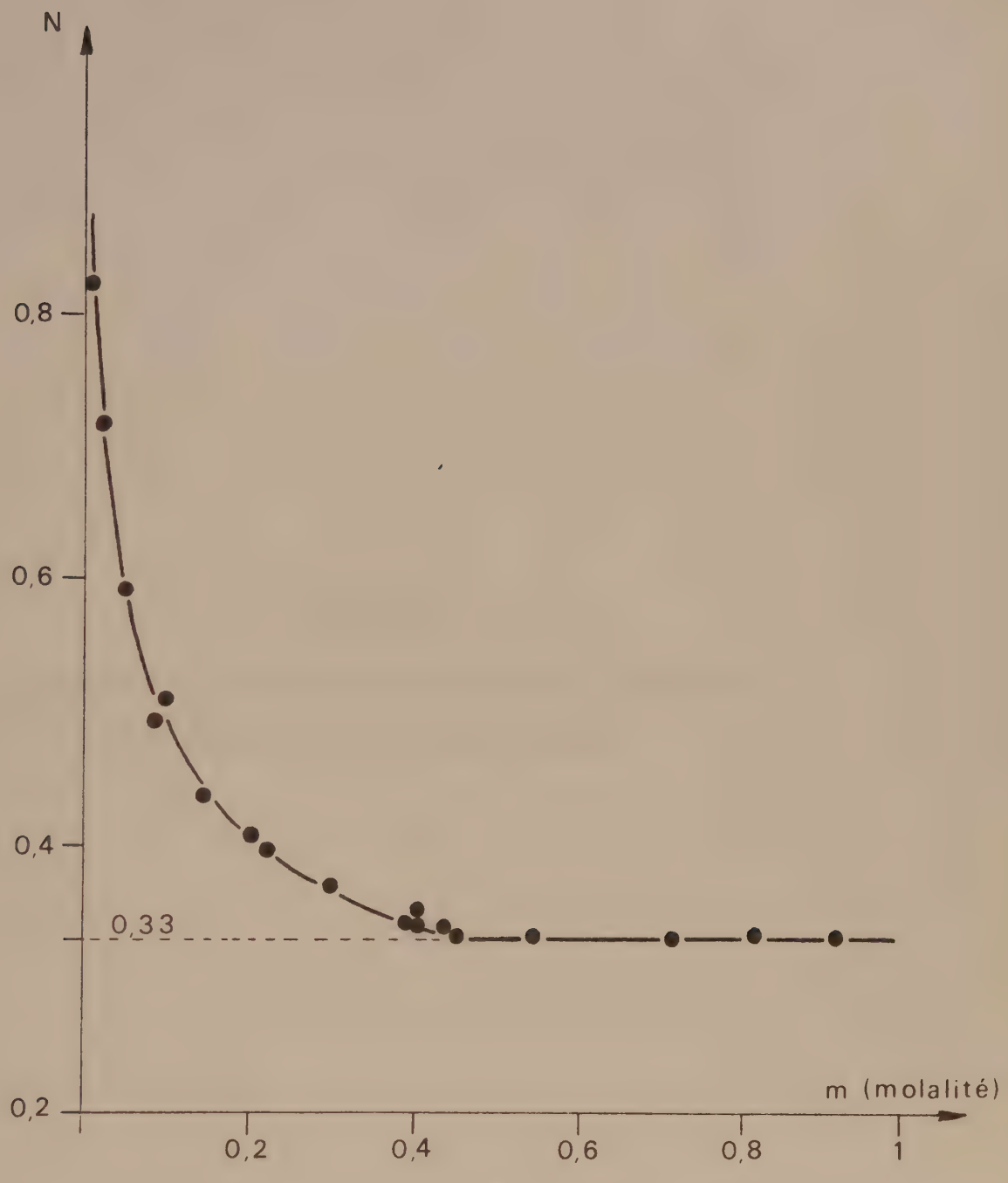
L'ion complexe mercurique HgY^{2-}, prépondérant en milieu neutre, est donc susceptible de se trimériser.

Pour vérifier et préciser ce premier résultat obtenu par cryométrie, il semblait intéressant d'utiliser une autre technique comme la potentiométrie, par exemple, pour suivre l'évolution des phénomènes d'associations en fonction du pH des solutions de complexe mercurique.

L'utilisation de cette technique nécessite le choix d'un sel de fond approprié pour maintenir à peu près constante la force ionique des solutions.

Il est évident, que l'étude de l'association nécessitera l'emploi de solutions relativement concentrées, à la limite même de la saturation. Un premier problème à résoudre consistera donc à connaitre la solubilité du système. On sait d'autre part que le complexe EDTA mercurique donne des complexes mixtes avec certains ions (36)(37)(38), il faudra donc dans un deuxième temps s'assurer de l'absence de réactivité du complexe avec le sel de fond qui sera utilisé.

Figure 7



Etude cryométrique de la variation de N pour le complexe Na_2HgY en fonction de sa dilution

CHAPITRE 2

SOLUBILITE ET REACTIVITE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN PRESENCE DE CERTAINS SELS MINERAUX

Outre le sulfate de sodium utilisé au cours de l'étude cryométrique, le choix du sel de fond "neutre" approprié pour l'étude potentiométrique s'est porté sur le perchlorate et le nitrate de sodium, électrolytes couramment employés par suite de leur faible tendance à donner des complexes en solution.

L'emploi du chlorure est déjà à bannir car l'on sait qu'il donne un complexe mixte avec le complexe EDTA mercurique (36) (cf. chapitre 5).

On constate qu'en présence de solutions concentrées de sulfate et de nitrate de sodium, le complexe mercurique reste très soluble (rappel : solubilité de Na_2HgY dans l'eau : 1,46 M), alors qu'en présence de perchlorate de sodium, on assiste à une cristallisation abondante. L'aptitude de cette phase solide à exploser par chauffage laisse prévoir la présence de l'ion perchlorate dans sa formule.

Ce chapitre porte donc essentiellement sur l'étude de la solubilité du complexe EDTA mercurique en présence de perchlorate de sodium et de l'éventuelle intéraction en solution des ions HgY^{2-} et ClO_4^- .

2.1. SOLUBILITE DU COMPLEXE EDTA MERCURIQUE EN PRESENCE DE PERCHLORATE DE SODIUM - OBTENTION D'UN COMPLEXE MIXTE A L'ETAT SOLIDE

L'étude de la solubilité a été réalisée par l'établissement du diagramme d'équilibre des phases solides-liquide du système ternaire : Na_2HgY - $NaClO_4$ - H_2O à 25°C. L'analyse des phases solides a été complétée par l'examen de leur stabilité thermique (40).

2.1.1. - Système ternaire Na_2HgY - $NaClO_4$ - H_2O à 25°C.

La méthode des restes de Schreinemakers (49) a été utilisée pour l'établissement du diagramme. Trois domaines de solubilité apparaissent, caractérisés par la nature du solide en équilibre avec la phase liquide. Ces corps de dépôt sont : le complexe $Na_2HgY.6,5\ H_2O$, le complexe mixte $Na_3Hg(ClO_4)Y.2\ H_2O$ et $NaClO_4.H_2O$.

La figure 8 représente le diagramme obtenu à partir des résultats consignés sur le tableau VII.

Les analyses des différentes phases liquide et solides ont été réalisées en effectuant trois types de dosage : l'EDTA et le mercure, dont les techniques ont déjà été décrites (cf. § 1.1.2.), ainsi que le perchlorate qui a été analysé de deux manières différentes :

a) Microanalyse du chlore.

Le chlore qui se dégage au cours de la combustion de la substance, est réduit quantitativement à l'état de chlorure par du sulfate d'hydrazine et dosé par argentimétrie.

b) Gravimétrie du perchlorate.

Figure 8

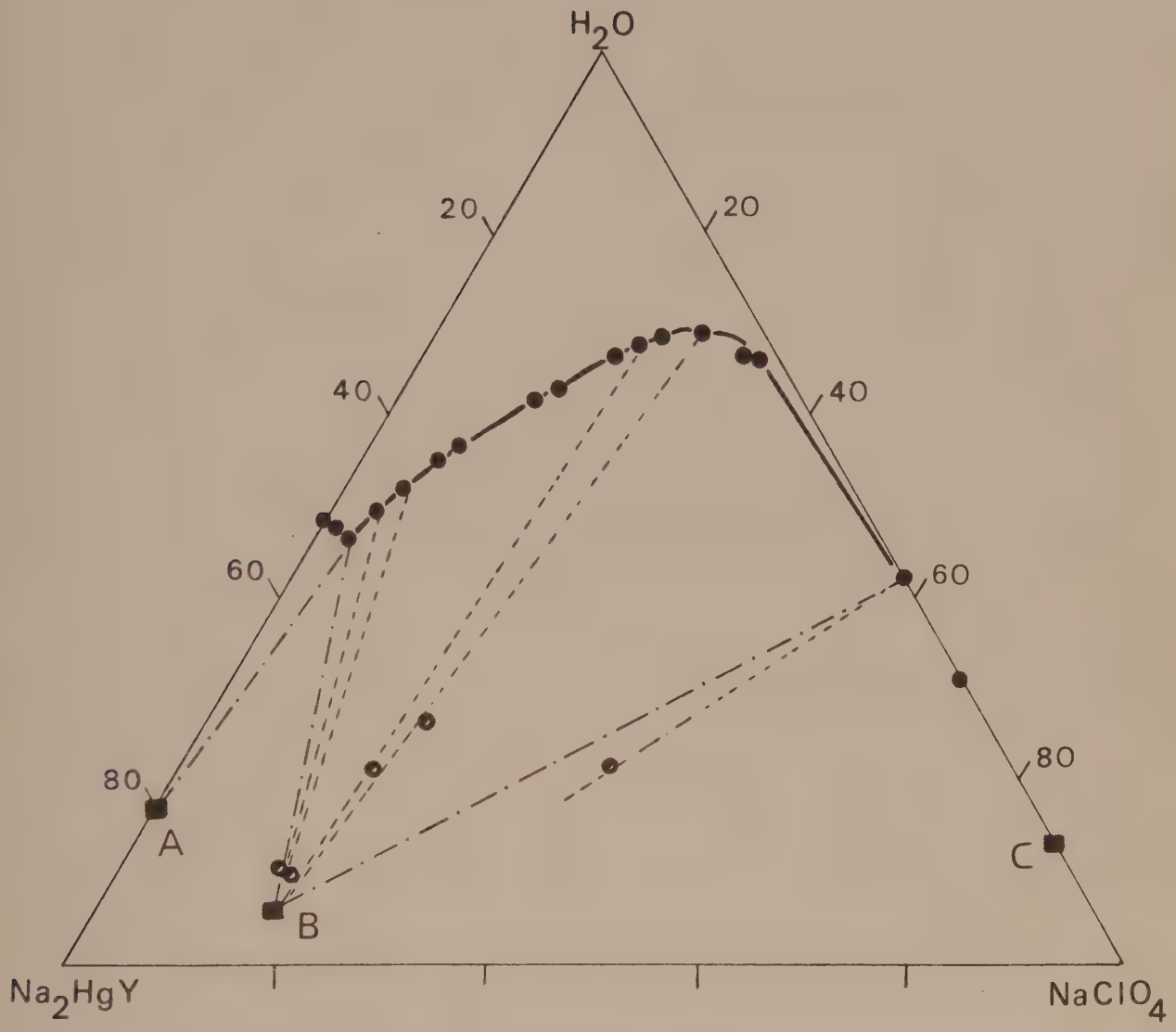


Diagramme d'équilibre des phases solides - liquides du système ternaire : Na_2HgY - $NaClO_4$ - H_2O à 25° C

A : $Na_2HgY.6,5H_2O$

B : $Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$

C : $NaClO_4.H_2O$

Tableau VII

Equilibre des phases solides-liquide du système ternaire Na_2HgY - $NaClO_4$ - H_2O à 25°C

Phase liquide			Phase solide
d(g/cm^3)	Composition (g/100g de solution)		
	Na_2HgY	$NaClO_4$	
	52,1	0,00	$Na_2HgY.6,5H_2O$
1,512	50,8	1,91	"
1,503	50,3	3,28	$Na_2HgY.6,5H_2O + Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$
1,446	43,7	5,35	$Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$
	39,6	7,00	"
1,386	35,5	8,57	"
1,373	33,5	9,25	"
1,322	24,9	13,8	"
	22,9	14,8	"
1,298	21,1	16,1	"
1,263	13,5	20,3	"
1,255	11,8	21,5	"
1,246	8,83	23,5	"
1,243	5,26	26,6	"
1,255	2,34	31,6	"
1,268	1,62	32,7	"
	traces	56,8	$Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O + NaClO_4.H_2O$
1,680	0,00	67,1	$NaClO_4.H_2O$

La faible solubilité du perchlorate de tétraphényl arsonium (K_s = $2{,}60 \times 10^{-9}$) permet le dosage gravimétrique de l'ion ClO_4^- avec une précision de l'ordre de 1%. On a utilisé du chlorure de tétraphényl-arsonium, produit FluKa pour analyses.

Lors de la détermination de la composition de la phase solide contenant du perchlorate (corps de dépôt B, cf. figure 8), la comparaison des différentes techniques d'analyses montre une bonne concordance entre celles-ci (cf. tableau VIII).

Tableau VIII

Pourcentages de Na_2HgY et de $NaClO_4$ dans le corps de dépôt B

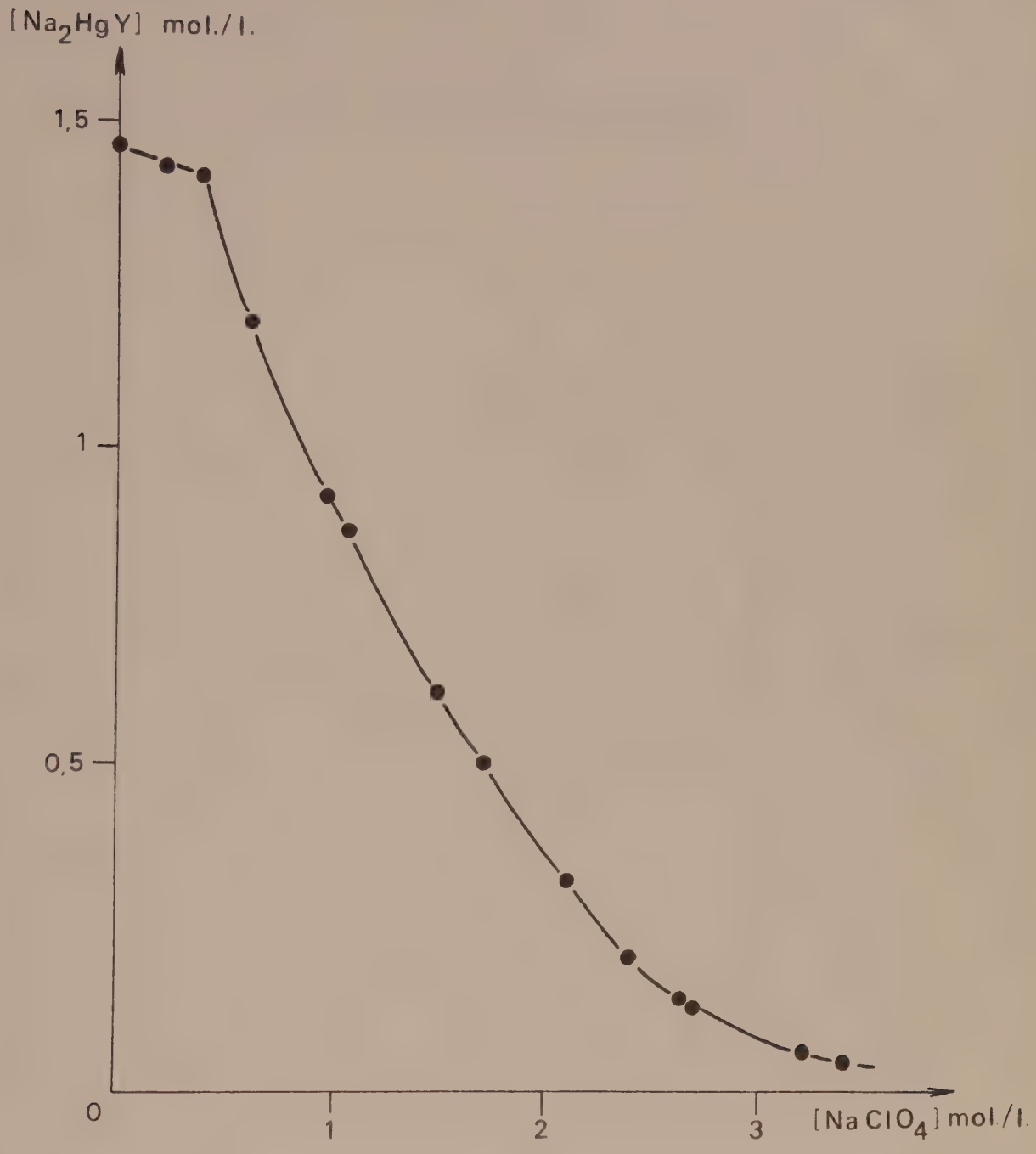
Techniques	% Na_2HgY	% $NaClO_4$
Microanalyse	76,6 ± 1,2	17,5 ± 1,2
Gravimétrie	77,2 ± 0,5	18,2 ± 1,0
Potentiométrie	77,1 ± 0,7	-
Pourcentage théorique	Na_2HgY : 77,1 $NaClO_4$: 17,7	

On constate que le domaine de solubilité du complexe mixte $Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$ est relativement étendu.

La connaissance des masses volumiques des solutions permet de représenter également la variation de la solubilité du complexe Na_2HgY, exprimée en mole par litre, en fonction de la concentration de $NaClO_4$ en solution aqueuse, comme l'indique la figure 9. Il est intéressant de noter la très faible solubilité du complexe en milieu concentré en perchlorate de sodium.

La solubilité dans l'eau du complexe mixte $Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$ est de

Figure 9



Solubilité du complexe Na_2HgY
en solution aqueuse de $NaClO_4$ à 25° C

0,94 M à 25°C.

2.1.2. - Stabilité du complexe mixte à l'état solide.

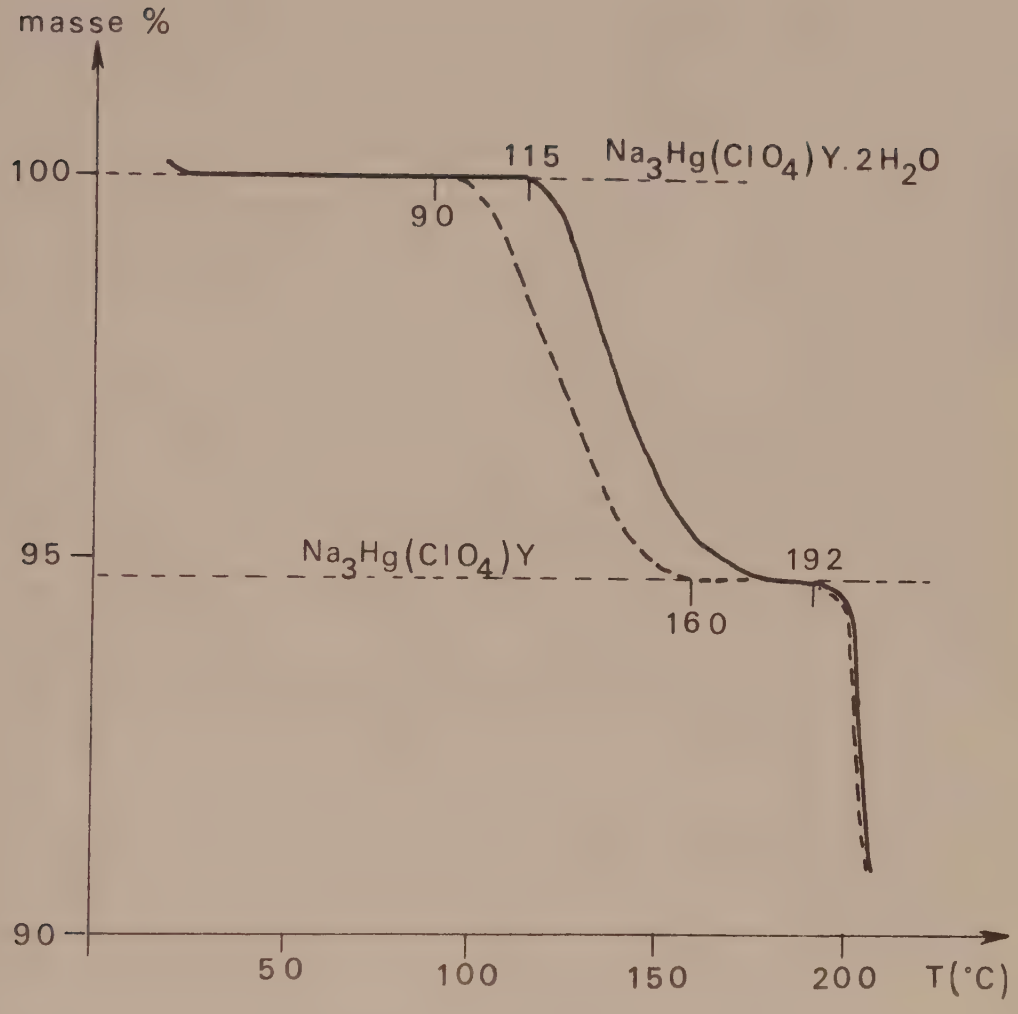
il a été fait appel à l'analyse thermogravimétrique pour préciser la stabilité thermique du complexe mixte et confirmer son degré d'hydratation (40).

La technique utilisée a déjà été décrite au chapitre 1. Les expériences ont été réalisées en air ambiant et en atmosphère d'air saturé d'eau à 22°C, la vitesse de chauffage étant de 20°C par heure.

La figure 10 montre que le complexe mixte cristallise bien avec deux molécules d'eau et que cet hydrate est stable jusqu'à 100°C environ. En air ambiant (moins humide) le palier correspondant au composé anhydre $Na_3Hg(ClO_4)Y$, formule confirmée par analyse, est atteint à température plus basse qu'en air humide, 160°C au lieu de 180°C. On constate également ici la réversibilité structurale des deux molécules d'eau (cf. § 1.1.4.). Au delà de 192°C environ, on assiste à la décomposition du complexe mixte avec risque d'explosion.

Les résultats de l'étude thermogravimétrique permettent de préciser l'existence d'une intéraction relativement importante entre les ions complexes HgY^{2-} et les ions ClO_4^- à l'état solide. Cette remarque est confirmée par le fait que le lavage des cristaux de complexe mixte à l'acétone, solvant dans lequel le perchlorate est soluble, ne modifie nullement la teneur du complexe en perchlorate.

Figure 10



Pyrolyse du sel mixte $Na_3 Hg(ClO_4)Y.2H_2O$

– – – – – : *air ambiant*

——— : *air saturé d'eau à 22° C*

2.2. ETUDE D'UNE EVENTUELLE INTERACTION DE L'ION PERCHLORATE AVEC L'ION COMPLEXE HgY^{2-} EN SOLUTION

Pour confirmer éventuellement la formation de complexes mixtes en solution, on a fait appel à deux techniques différentes : la conductimétrie et la spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

2.2.1. - Etude conductimétrique.

L'addition d'une solution concentrée de perchlorate de sodium à une solution de complexe EDTA mercurique, ne se traduit (cf. courbe de la figure 11) par aucun accident (cassure) susceptible d'indiquer une éventuelle intéraction entre l'ion complexe HgY^{2-} et l'ion ClO_4^-.

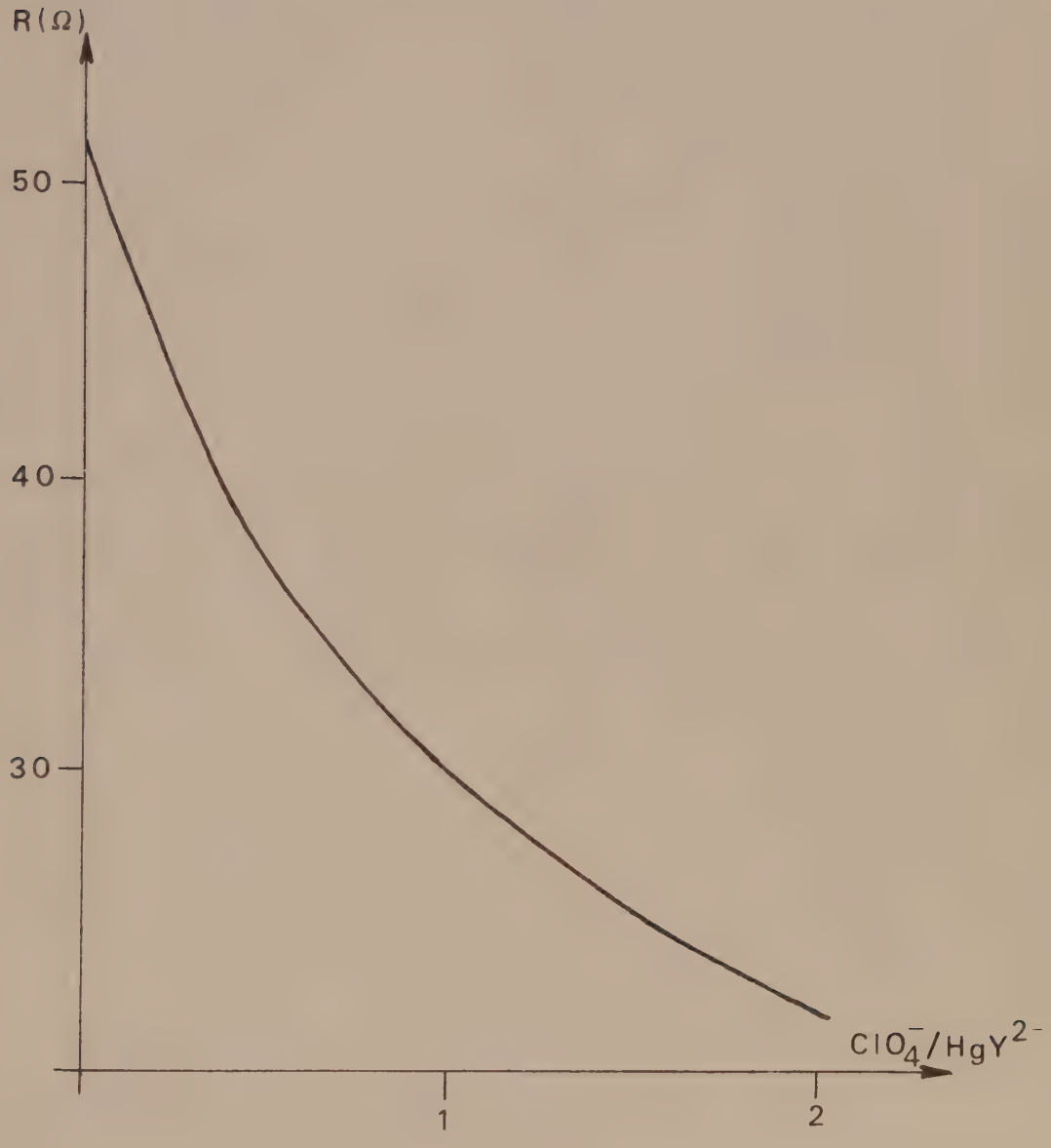
2.2.2. - Etude spectrophotométrique U.V.

Pour vérifier l'absence de la formation d'un complexe mixte en solution entre HgY^{2-} et ClO_4^-, on a comparé les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, du complexe EDTA mercurique dans l'eau pure avec ceux obtenus en milieu perchlorate de sodium.

Le spectre UV du complexe révèle l'existence d'une bande présentant un maximum, $\lambda_{max.} \sim 247{,}5$ nm, (cf. figure 12). Si, pour cette longueur d'onde, on porte la variation du coefficient d'extinction ϵ en fonction de la concentration en complexe, on n'observe aucune différence pour les deux milieux considérés (cf. figure 13), ce qui fournit une autre preuve de l'absence d'intéractions entre les ions HgY^{2-} et ClO_4^-.

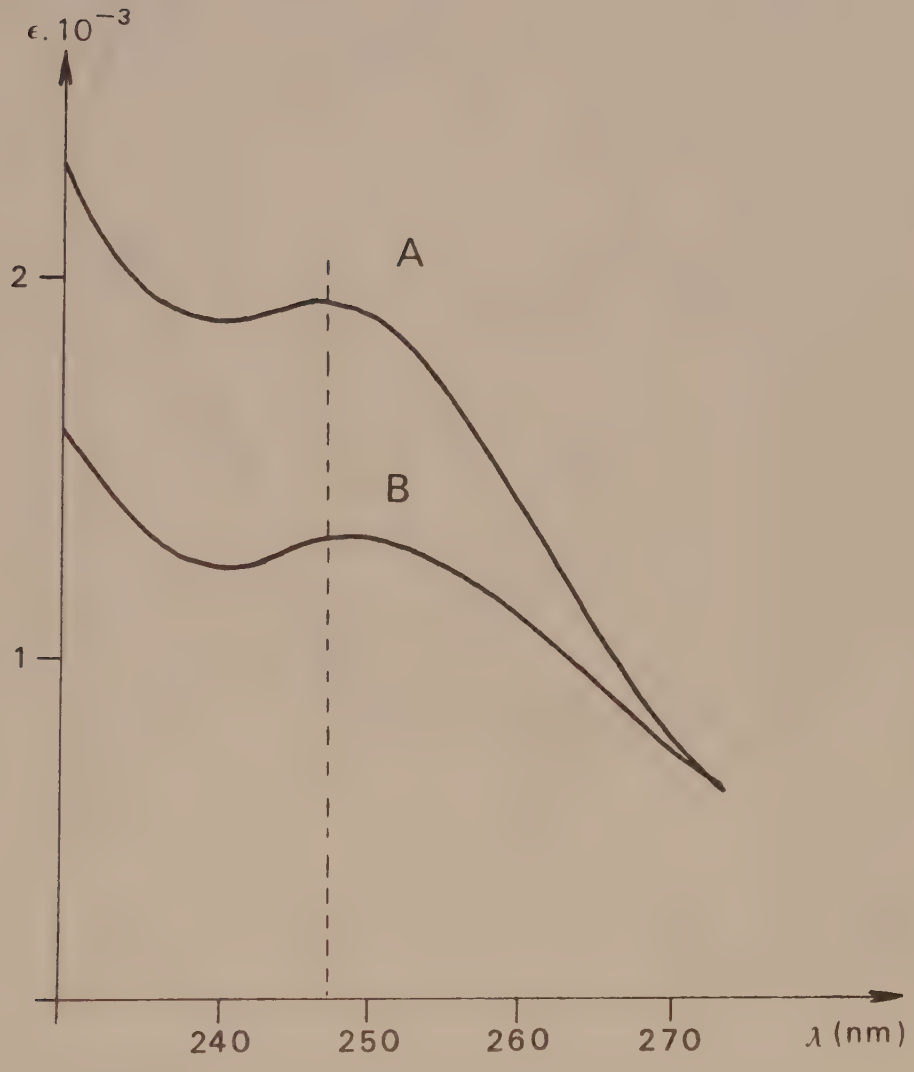
Cet essai de vérification nécessite l'utilisation d'échantillons de perchlorate de sodium de grande pureté pour éviter les perturbations

Figure 11



Titrage conductimétrique

Figure 12

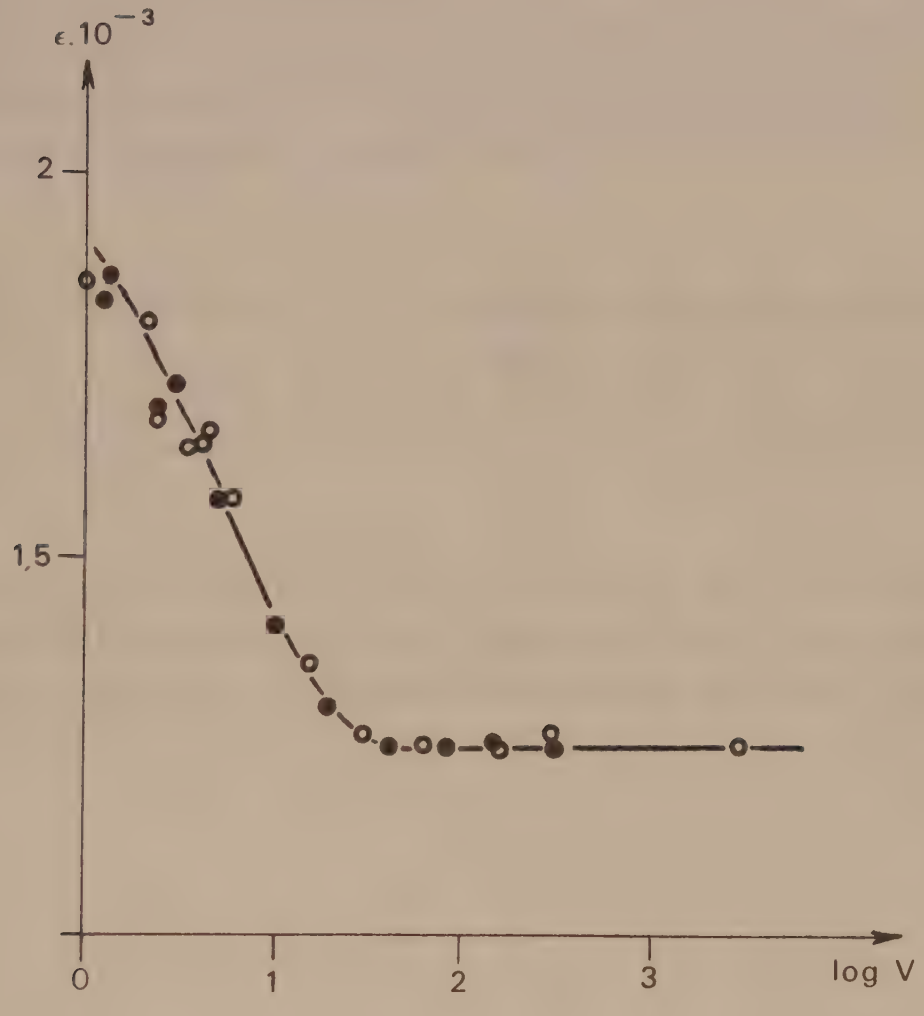


Spectre d'absorption dans l'ultraviolet de solutions de complexe Na_2HgY

A : *Solution concentrée (c ≈ 0,6 M)*

B : *Solution diluée (c ≈ 10^{-3} M)*

Figure 13



Variation du coefficient d'extinction ε, à λ = 247,5 nm, pour le complexe Na_2HgY en fonction de la dilution

○ : *milieu aqueux*

● : *milieu* $Na^+(ClO_4)$ = 2 M

apportées par les ions chlorures sur le spectre par suite de la formation de l'ion complexe mixte $HgClY^{3-}$.

La variation de ε dans les solutions plus concentrées confirme, par ailleurs, l'existence du phénomène d'isopolyassociation du complexe EDTA mercurique. En effet, comme l'a montré Jander, les processus de condensation s'accompagnent en général d'une augmentation parfois importante de l'absorption lumineuse (50).

Une étude spectrophotométrique identique en milieu nitrate et sulfate de sodium a conduit à un résultat analogue, confirmant pour ces deux milieux aussi, l'absence de formation de complexe mixte en solution. Par ailleurs de tels complexes n'ont pas non plus été isolés à l'état solide.

Ces travaux préliminaires justifient l'utilisation du perchlorate, nitrate et sulfate de sodium, comme électrolytes indifférents pour l'étude des équilibres du complexe EDTA mercurique en solution aqueuse.

CHAPITRE 3

NEUTRALISATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE PAR LA SOUDE. ISOPOLYASSOCIATION

L'étude cryométrique, exposée au chapitre 1, a montré que l'ion complexe HgY^{2-}, forme prépondérante en milieu neutre, était susceptible de s'autoassocier pour donner à la limite une forme trimère, dans des conditions expérimentales bien spécifiées. Sachant qu'en milieu basique, il y a apparition d'un ion complexe mixte hydroxo $Hg(OH)Y^{3-}$, il semblait intéressant de connaitre l'évolution des phénomènes d'association en solution en fonction de la neutralisation du complexe EDTA mercurique par la soude.

On s'est adressé pour celà à deux techniques, d'une part la cryométrie en milieu salin déjà décrite, qui permet de réaliser une première approche des phénomènes et, d'autre part, la potentiométrie qui est susceptible de fournir des renseignements plus précis sur la composition de la solution.

3.1. ETUDE CRYOMETRIQUE DE LA VARIATION DE LA QUANTITE DE PARTICULES

Le titrage cryométrique d'une solution concentrée de complexe EDTA mercurique, entièrement sous la forme trimère, a été réalisé par de la soude concentrée. Il conduit à la courbe représentée sur la figure 14, les résultats étant reportés sur le tableau IX.

Tableau IX

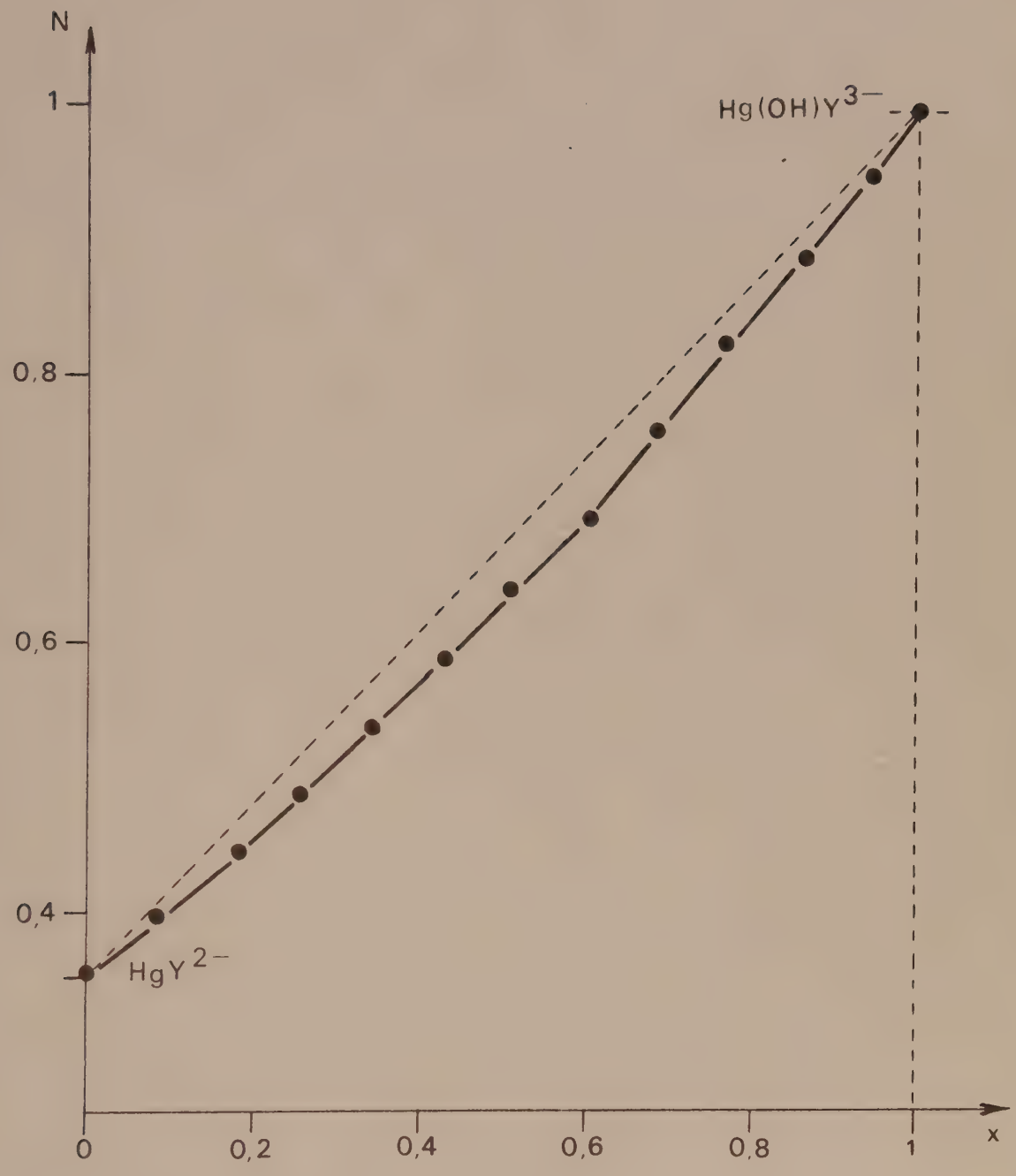
Titrage cryométrique d'une solution d'EDTA mercurique

cm^3 de NaOH(4N)	x	$\Delta\theta$	m	N
0	0	0,377	0,386	0,350
1,00	0,085	0,422	0,382	0,396
2,02	0,173	0,461	0,378	0,437
3,00	0,256	0,508	0,375	0,485
4,00	0,342	0,553	0,371	0,534
5,00	0,427	0,601	0,368	0,585
6,00	0,512	0,650	0,365	0,637
7,00	0,598	0,701	0,362	0,694
8,00	0,683	0,757	0,358	0,757
9,00	0,770	0,811	0,354	0,821
10,00	0,855	0,867	0,350	0,887
11,00	0,940	0,928	0,347	0,957
11,70	1,000	0,969	0,344	1,000

Le terme x désigne le rapport d'ions OH^- ajoutés par mole de complexe EDTA mercurique en solution de molalité m, $\Delta\theta$ l'abaissement du point de transition et N la quantité de particules (cf. chapitre 1).

On constate, au cours du titrage, que le complexe mercurique passe de

Figure 14



Etude cryométrique de la variation de N au cours de la neutralisation d'une solution de complexe EDTA mercurique

la forme trimère $(HgY)_3^{6-}$ à la forme monomère $Hg(OH)Y^{3-}$, suivant la réaction

$$(HgY)_3^{6-} + 3\ OH^- \rightleftharpoons 3\ Hg(OH)Y^{3-}$$

Un examen plus attentif de la forme de la courbe N = f(x), représentée par la figure 14, laisse envisager l'existence d'autres réactions simultanées, faisant intervenir des espèces associées partiellement hydroxylées : $(HgY)_2(OH)$, $(HgY)_3(OH)_2$ ou $(HgY)_3(OH)$.

3.2. ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE LA NEUTRALISATION

Ce travail consiste à étudier l'influence de la dilution sur la courbe de titrage ph = $f(X)_c$, (cf. notations) du complexe EDTA mercurique par une base forte, la soude (51).

3.2.1. - Partie expérimentale.

a) Technique et appareillage.

On détermine à l'aide d'une électrode de verre, le ph de solutions aqueuses de complexe EDTA mercurique en partant de la forme HgY^{2-}, acide faible, que l'on neutralise par addition de soude. On pourrait obtenir le même résultat en neutralisant la forme hydroxo $Hg(OH)Y^{3-}$ par un acide fort, mais notre façon d'opérer présente l'avantage de mieux préserver les solutions de la carbonatation.

Pour étudier potentiométriquement l'influence de la dilution sur le comportement acido-basique du système $HgY^{2-}/Hg(OH)Y^{3-}$, une condition essentielle est le maintien d'une force ionique constante, en utilisant un sel de fond approprié : le perchlorate et le nitrate de sodium ont été retenus.

Devant l'ignorance au départ de la nature des espèces qui se forment en solution au cours de la neutralisation, on ne peut prétendre maintenir une force ionique rigoureusement constante. On a donc appliqué la méthode devenue classique qui consiste à maintenir constante et aussi élevée que possible la concentration cationique du sel de fond.

On a choisi d'opérer à $(Na^+) = 2M$, compte tenu du fait, qu'en milieu perchlorate, on était limité par la cristallisation d'un complexe mixte $Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$ (cf. chapitre 2). On négligera donc, en première

approximation, les variations des coefficients d'activité et on effectuera tous les calculs en "concentration".

L'utilisation d'un milieu mixte eau-éthanol, comportant 40% en volume d'éthanol (soit une concentration constante de 6,75 M en alcool), avec une concentration cationique maintenue également constante $Na^+(NO_3^-) = 2$ M, doit permettre de vérifier le rôle éventuel de l'eau dans les équilibres d'association, phénomène qui a été mis en évidence récemment dans le cas d'un autre système acido-basique (53).

Les mesures de ph sont réalisées grâce à l'utilisation d'un étalonnage établi à partir de solutions d'acide fort, c'est-à-dire de concentration h connue. Cette méthode (52) permet d'établir la relation linéaire entre le ph et le potentiel E de l'électrode de verre par rapport à l'électrode de référence :

$$ph = -\frac{F}{2,3RT} \cdot E + a$$

a étant une constante d'étalonnage qui dépend du milieu et des électrodes utilisées.

La pile utilisée pour la mesure du potentiel est constituée d'après le schéma suivant :

Ev	Solution à étudier en milieu $(Na^+) = 2$ M	Solution saturée de $NaNO_3$ à 25°C	Solution saturée à 25°C + cristaux de KCl et Hg_2Cl_2	Hg

La jonction intermédiaire de $NaNO_3$ a pour but d'éviter la précipitation de $KClO_4$ qui aurait eu lieu si on avait mis directement en contact les solutions contenant $NaClO_4$ et KCl.

La tension de la pile est mesurée avec un pH mètre RADIOMETER permettant d'apprécier $\pm$ 0,1 mV. L'électrode de verre est une électrode RADIOMETER de type G 202 B.

L'expérience conduit directement à des courbes ph = $f(x)_c$ pour lesquelles l'addition de la base titrante provoque une variation de la concentration c. Le pinceau de courbes ph = $f(x)_c$ à concentrations vraiment constantes est obtenu par l'intermédiaire des courbes ph = $f(\log V)_x$ à x constant. Une dernière correction, tenant compte des ions H^+ et OH^- libres, conduit au pinceau de titrage ph = f(X, c)(cf. notations).

Le domaine de concentration en complexe s'étend de 0,25 M à 0,025 M en milieu aqueux et de 0,1 à 0,01 M en milieu mixte eau-éthanol. Les mesures effectuées sur des concentrations plus faibles ont été écartées par suite d'erreurs devenant manifestement trop grandes, erreurs qu'on a attribuées aux impuretés du solvant, plus importantes dans le cas du perchlorate que du nitrate de sodium.

Les titrages ont été réalisés dans une cellule thermostatée à 25 $\pm$ 0,1°C sous atmosphère d'azote R.

b) Résultats.

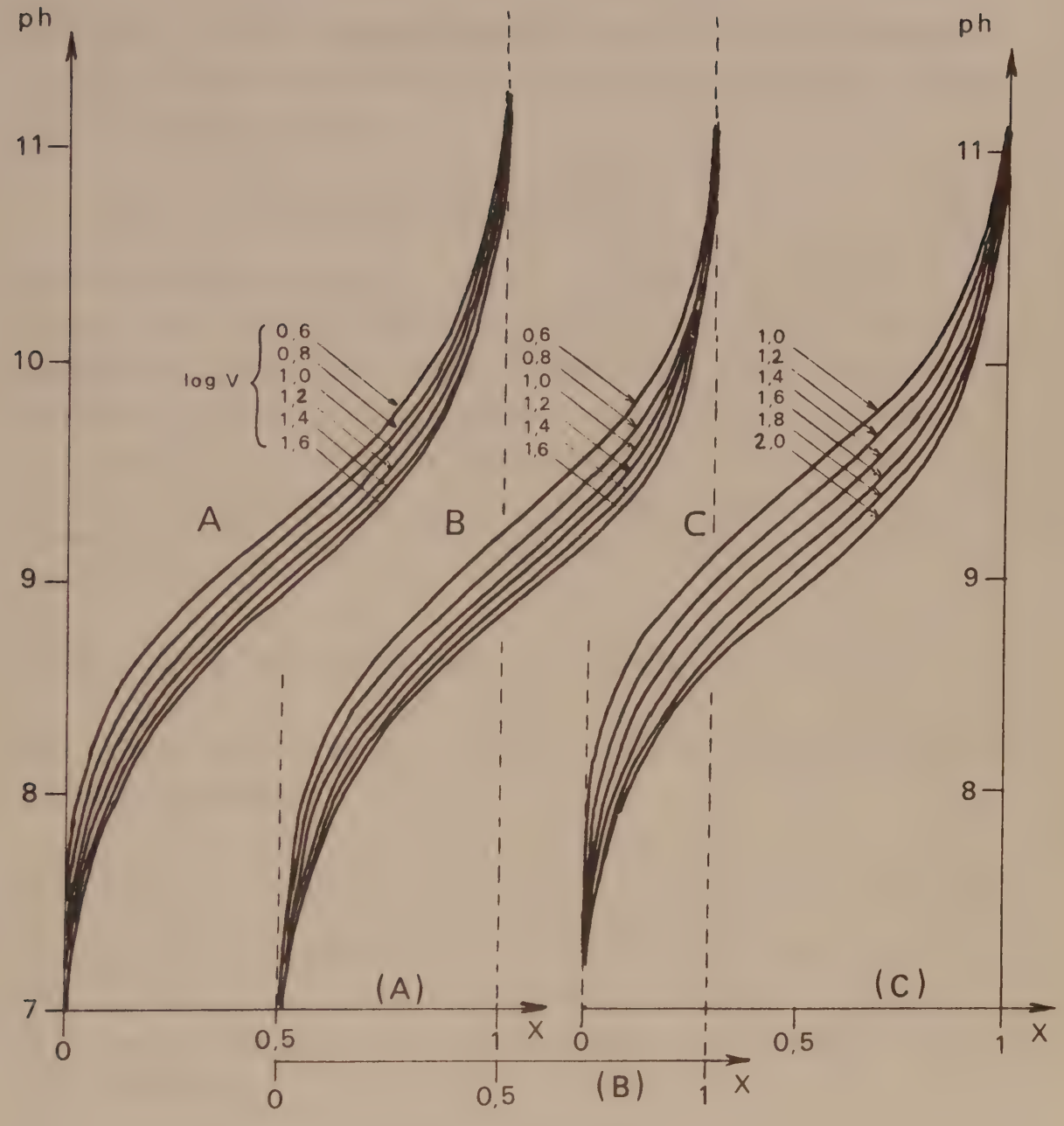
Les trois pinceaux ph = f(X, c) correspondant aux trois milieux étudiés sont représentés sur la figure 15. L'allure générale (courbes parallèles) ne semble pas dépendre du sel de fond. Dans le cas du milieu mixte eau-éthanol (pinceau C), on note cependant des écarts plus prononcés entre les différentes courbes.

3.2.2. - Interprétation des résultats.

Le fait que les courbes ph = f(X, c) dépendent de la concentration est un indice de l'existence de phénomènes d'association en solution. A côté de l'équilibre de dissociation du monomère :

$$HgY^{2-} + H_2O \overset{k_1}{\rightleftharpoons} Hg(OH)Y^{3-} + H^+$$

Figure 15



Système Na_2HgY - $Na_3Hg(OH)Y$:
pinceaux de neutralisation ph = f(X,c)

A : *milieu aqueux* $Na^+(ClO_4^-)$ = 2M

B : *milieu aqueux* $Na^+(NO_3^-)$ = 2M

C : *milieu mixte* { *eau-éthanol (Et-OH = 6,75 M)*
$Na^+(NO_3^-)$ = 2M

on a formation d'espèces associées dont on se propose de déterminer la nature et les valeurs des constantes d'équilibre.

Un calcul en "retour" des pinceaux de titrage ph = f(X, c) permettra de vérifier finalement si l'hypothèse envisagée est compatible ou non avec les données expérimentales.

a) Nature des espèces associées.

Pour déterminer la nature des espèces associées en équilibre avec le monomère, nous avons opéré de la manière suivante, en nous inspirant de la méthode des réductions successives décrite par J.P. Schwing (54), qui consiste à construire les pinceaux hypothétiques que l'on obtiendrait si l'on retirait du système réel, d'abord les ions H^+ et OH^- (pinceau P_1), puis les espèces monomères (pinceau P_2) et successivement les ions associés dans la mesure où l'on arriverait à calculer leur concentration (pinceaux P_3, P_4 ...).

Les pinceaux P_1 sont représentés par nos pinceaux ph = f(X, c).

Pour obtenir les pinceaux P_2, il faut au préalable connaître les quantités d'espèces monomères.

La méthode de la surface potentiométrique de J. Lefebvre (55) permet à cet effet de calculer en tous points des pinceaux ph = f(X, c) la concentration de la forme monomère A, pourvu qu'elle soit connue à un taux de référence donné. Si l'on choisit comme état de référence le taux X = 1, où le complexe est supposé entièrement sous la forme monomère (cf. § 3.1.), on a la relation :

$$pA = S_X + \log V - (1-X)ph - 0{,}43 \left(\frac{\delta S}{\delta \log V}\right)_X \qquad (1)$$

Les tableaux X, XI et XII (cf. annexe) représentent les valeurs de pA, obtenues à partir des surfaces mesurées S_X, respectivement en milieu aqueux perchlorate, nitrate et mixte nitrate.

Pour calculer la concentration (AH) à partir de (A), il faut connaître sa constante d'acidité k_1, ce qui n'est pas le cas ici. Les courbes relatives au monomère ne sont manifestement pas atteintes pour les solutions les plus diluées, c = 0,025 M en milieu aqueux et c = 0,010 M en milieu mixte.

On ne peut donc espérer obtenir le pinceau P_2 par élimination complète de l'espèce monomère. Nous avons néanmoins essayé d'établir, à titre indicatif, un pinceau P'_2 correspondant à l'élimination de la seule forme A calculable.

Ecrivons les équations qui expriment les bilans en complexes "acides" ApHq formés suivant la réaction générale :

$$pA + qH^+ \rightleftharpoons A_pH_q$$

ainsi qu'en ions H^+ ayant réagi :

$$\Sigma_p \left[A_pH_q\right] = c' = c - \left[A\right] \qquad (2)$$

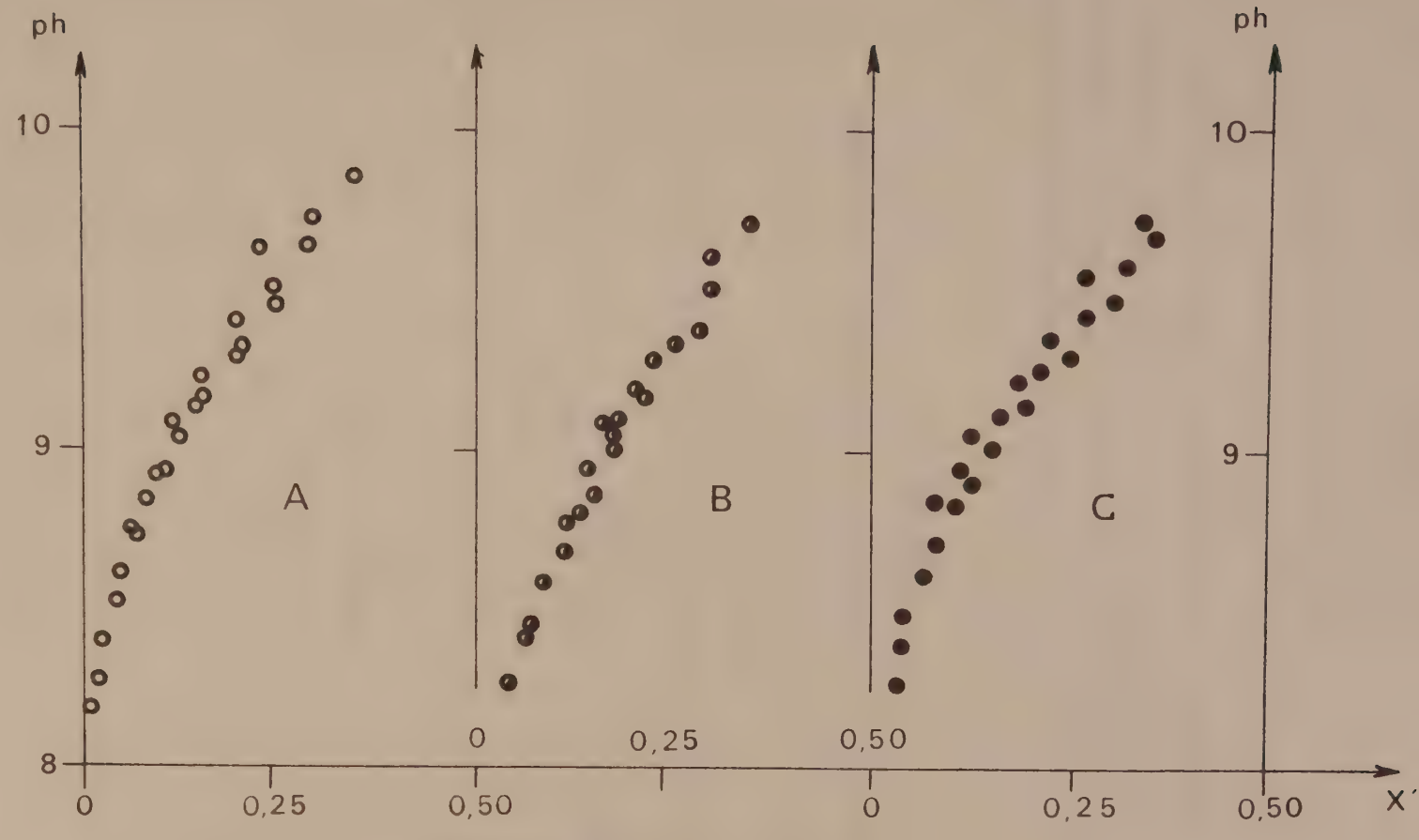
$$\Sigma_q \left[A_pH_q\right] = c'(1-X') = c(1-X) \qquad (3)$$

A chaque point expérimental initialement défini par ph, X et log V correspond maintenant un couple de valeurs X' et log V' pour la même valeur de ph.

Si on porte sur un graphique l'ensemble des points ph = f(X', c') on constate (figure 16) que les espèces restant en solution, après élimination du monomère A, sont constituées d'une part de formes d'acidité égale à 1 (AH, A_2H_2, A_3H_3, ...) caractérisées par l'asymptote X' = 0 et d'autre part de particules d'acidité intermédiaire q/p $\sim$ 0,5 (pour q/p = 0,5, on aurait A_2H, A_4H_2, A_6H_3, ...).

Pour avoir l'ordre de grandeur du degré d'association, on a calculé le nombre de particules N'_X (6) à partir des relations :

Figure 16



Pinceaux réduits F'_2 : ph = f(X',c')

A : *milieu aqueux* $Na^+(ClO_4^-)$ = 2M
B : *milieu aqueux* $Na^+(NO_3^-)$ = 2 M
C : *milieu mixte* { *eau éthanol (Et-OH = 6,75 M)*
$Na^+(NO_3^-)$ = 2 M

$$N_X = 1 + \left(\frac{\delta S}{\delta \log V}\right)_X \qquad (4)$$

$$\Sigma \left[A_p H_q\right] = c'N'_X = cN_X - \left[A\right] \qquad (5)$$

les valeurs calculées $\frac{1}{N'_X}$, indiquées sur le tableau XIII représentent le degré moyen d'association des espèces en solution après retrait de l'espèce A ; ces valeurs, inférieures à 3, seraient en faveur de l'existence d'espèces dimères et trimères.

Tableau XIII

Degré moyen d'association (après retrait de l'espèce A)

$Na^+(ClO_4^-)$ = 2 M (eau)			
X	log V = 0,6	log V = 0,8	log V = 1
0,20	2,4	2,0	1,7
0,50	2,1	1,8	1,6
0,80	2,0	1,8	1,6
$Na^+(NO_3^-)$ = 2 M (eau)			
X	log V = 0,6	log V = 0,8	log V = 1
0,20	2,8	2,1	1,9
0,50	2,3	1,9	1,6
0,80	2,0	1,7	1,5

$Na^+(NO_3^-)$ = 2 M (eau-éthanol)			
X	log V = 1	log V = 1,2	log V = 1,4
0,20	2,4	2,4	2,5
0,50	2,1	2,2	2,2
0,80	2,0	2,0	2,1

On envisagera donc dans une première étape, l'hypothèse simple de l'existence d'une espèce dimère, à savoir les formes A_2H_2 et A_2H, et on fera intervenir au besoin des formes plus associées (trimères...).

A l'aide du calcul en "retour" des pinceaux de titrage ph = f(X, c), réalisé à partir des valeurs des constantes, nous retiendrons finalement l'hypothèse qui, dans la limite des erreurs expérimentales, donnera le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

b) Détermination des constantes d'équilibre.

Première hypothèse : existence de formes associées A_2H et A_2H_2.

Les équations qui expriment les bilans, ainsi que les différents équilibres acido-basiques et d'association s'écrivent dans ce cas :

$$c = [A] + [AH] + 2[A_2H] + 2[A_2H_2] \qquad (6)$$

$$c(1-X) = [AH] + [A_2H] + 2[A_2H_2] \qquad (7)$$

$$[A]\,h/[AH] = k_1 \qquad (8)$$

$$[A_2H]\,h/[A_2H_2] = k_2 \qquad (9)$$

$$[A_2H_2]/[AH]^2 = k_{c2} \qquad (10)$$

soit en combinant (9) et (10) :

$$[A_2H]\,h/[AH]^2 = k'_2 = k_{c2}.k_2 \qquad (11)$$

L'équation (6) combinée aux équations (7), (8) et (9) devient :

$$c = [A](1 + hk_1^{-1}) + 2(cX - [A])(1 + hk_2^{-1}) \qquad (12)$$

et peut se mettre sous la forme d'une équation de droite ($Y = k_1^{-1}.Z + k_2^{-1}$), ce qui permet d'atteindre graphiquement des valeurs approchées des constantes en prenant pour A celles qui avaient été calculées à l'aide de la relation (1). Après avoir déterminé les valeurs correspondantes des autres constantes k_{c2} et k'_2, on procède à la vérification qui consiste à calculer le pinceau ph = f(X,c) et à le comparer au pinceau expérimental. Pour ce calcul "en retour", on utilise les équations (6) et (7) écrites sous les formes suivantes :

$$c = (1 + k_1 h^{-1})[AH] + 2(k'_2 h^{-1} + k_{c2})[AH]^2 \qquad (13)$$

$$c(1-X) = [AH] + (k'_2 h^{-1} + 2k_{c2})[AH]^2 \qquad (14)$$

En résolvant l'équation (13), on calcule d'abord aux différentes concentrations, et pour certaines valeurs de h, la concentration inconnue AH et en portant celle-ci dans l'équation (14), on obtient une valeur calculée de X.

La comparaison des "X calculés" avec les "X expérimentaux", indiquera, après optimalisation des valeurs des constantes, si l'hypothèse avancée est valable ou non, suivant que les écarts $\Delta X = (X_{cal} - X_{exp})$ sont compatibles ou non avec la limite de l'erreur expérimentale estimée à $\Delta X = \pm 0{,}015$.

Or, pour les milieux étudiés, le calcul en "retour" n'a pas permis d'optimaliser les constantes, de manière à réduire le ΔX maximum à moins de 0,030. Le fait que le désaccord soit surtout important pour les faibles valeurs de X, domaine où prédomine l'espèce A_2H_2 envisagée, nous a amenés à remplacer celle-ci par l'espèce trimère A_3H_3.

Deuxième hypothèse : existence de formes associées A_2H et A_3H_3.

Les équations de bilans et d'équilibres s'écrivent :

$$c = [A] + [AH] + 2[A_2H] + 3[A_3H_3] \qquad (15)$$

$$c(1-X) = [AH] + [A_2H] + 3[A_3H_3] \qquad (16)$$

$$[A]h/[AH] = k_1 \qquad (8)$$

$$[A_2H]h/[AH]^2 = k'_2 = k_{c2} \cdot k_2 \qquad (11)$$

$$[A_3H_3]/[AH]^3 = k_{c3} \qquad (17)$$

D'une manière analogue à celle utilisée précédemment on détermine des valeurs approchées des constantes puis on effectue le calcul en "retour".

L'optimalisation des constantes a permis ici, pour les trois milieux étudiés, de réduire l'écart maximal ΔX et de le rendre inférieur (cf. tableaux XIV, XV et XVI en annexe) à la limite de l'erreur expérimentale estimée à $\Delta X = \pm 0{,}015$.

L'hypothèse ($A_2H + A_3H_3$) est donc compatible avec le pinceau expérimental ph = f(X, c) et les constantes finalement retenues sont groupées dans le tableau XVII.

Tous les calculs ont été effectués sur un calculateur électronique Dassault EMD 8-48 muni de périphériques.

Tableau XVII

Constantes d'équilibre

Milieu	$Na^+(ClO_4^-)$ = 2 M (eau)	$Na^+(NO_3^-)$ = 2 M (eau)	$Na^+(NO_3^-)$ = 2 M (eau-éthanol)
pk_1	8,83 ± 0,05	8,70 ± 0,05	8,68 ± 0,05
pk'_2	7,82 ± 0,10	7,64 ± 0,10	6,89 ± 0,10
k_{c3}	600 ± 50	560 ± 50	30 000 ± 300

On peut noter que ce résultat n'exclut pas la possibilité de la présence d'espèce A_2H_2 à côté du trimère A_3H_3. Il est possible de trouver des solutions mathématiques rendant compte de l'existence de ces deux espèces simultanément. Néanmoins, si l'espèce A_2H_2 existe, elle doit se trouver en proportion plus faible que A_3H_3.

Enfin ni le changement du sel de fond ($NaClO_4$ et $Na\,NO_3$) ni même de solvant (eau et solvant mixte eau-éthanol) ne semble modifier la nature des équilibres mis en évidence :

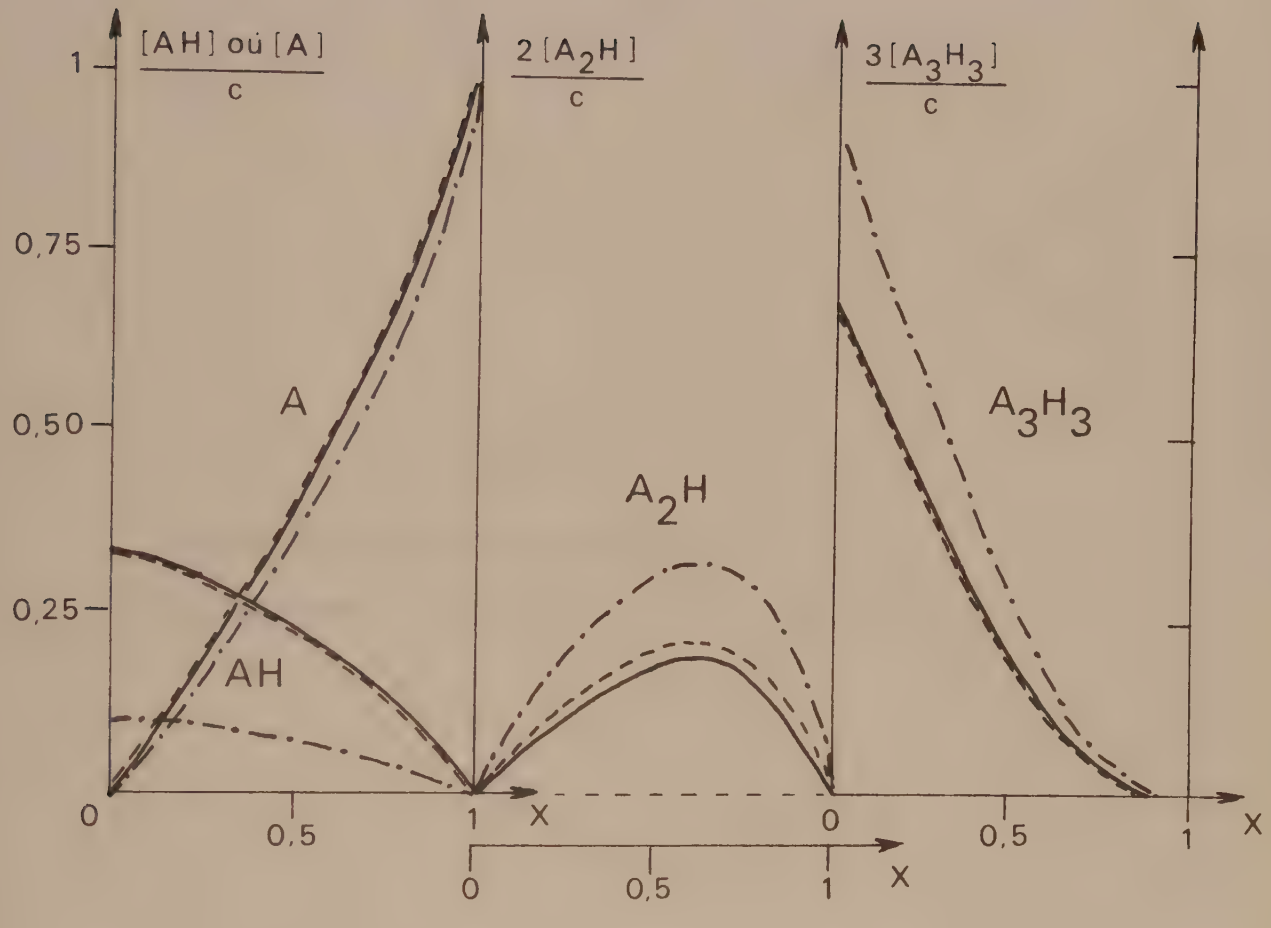
$$HgY^{2-} + H_2O \overset{k_1}{\rightleftharpoons} Hg(OH)Y^{3-} + H^+$$

$$2\,HgY^{2-} + H_2O \overset{k'_2}{\rightleftharpoons} (HgY)_2(OH)^{5-} + H^+$$

$$3\,HgY^{2-} \overset{k_{c3}}{\rightleftharpoons} (HgY)_3^{6-}$$

Seules les constantes d'équilibre varient suivant le milieu considéré (cf. tableau XVII). La connaissance de ces constantes permet de calculer la composition de la solution en fonction du taux de neutralisation, pour une concentration donnée (figure 17) : on observe une nette augmentation de l'association en milieu mixte eau-éthanol.

Figure 17



Variation des proportions des formes monomères (AH et A), dimère (A_2H) et trimère (A_3H_3) au cours de la neutralisation d'une solution aqueuse de Na_2HgY par NaOH pour c = 0,1 M.

——— : *milieu aqueux* $Na^+(ClO_4^-)$ = 2M

– – – – – : *milieu aqueux* $Na^+(NO_3^-)$ = 2M

—·—·—·— : *milieu mixte* { *eau-éthanol (Et-OH = 6,75 M)* ; $Na^+(NO_3^-)$ = 2M

CHAPITRE 4

ACIDIFICATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE - COMPLEXES ACIDES A L'ETAT SOLIDE

On a vu précédemment (cf. chapitre 1), que l'ion complexe HgY^{2-} donnait, par acidification, la forme protonée $H[HgY]^{-}$. On sait, de plus, d'après l'étude spectrophotométrique infrarouge de Sawyer et Tackett (28), que les protons se partagent entre les atomes d'azote et les groupements carboxyliques de l'EDTA et ne se fixent pas uniquement sur ces derniers comme dans le cas des autres complexes avec les métaux divalents de transition.

Parallèlement à l'étude précédente (cf. chapitre 3) en milieu basique, il semblait intéressant de connaître également l'évolution des phénomènes d'association du complexe EDTA mercurique en milieu acide. L'étude des solutions ne pourra cependant pas être développée comme la précédente, à cause de la faible solubilité du complexe en milieu acide.

4.1. ETUDE CRYOMETRIQUE DE L'ACIDIFICATION DE SOLUTIONS DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE

L'étude du phénomène d'isopolyassociation de l'EDTA mercurique au cours de l'acidification a été suivie par cryométrie au point de transition du sulfate de sodium décahydraté (cf. chapitre 1, § 1.2.)(56).

La variation de N, quantité de particules libres (cf. notations) en fonction de l'acidification a été déterminée pour deux solutions de concentrationsinitiales différentes, (0,45 m et 0,15 m).

Les résultats obtenus, en utilisant la technique déjà décrite (cf. § 3.1.), sont portés dans le tableau XVIII et représentés sur la figure 18.

Tableau XVIII

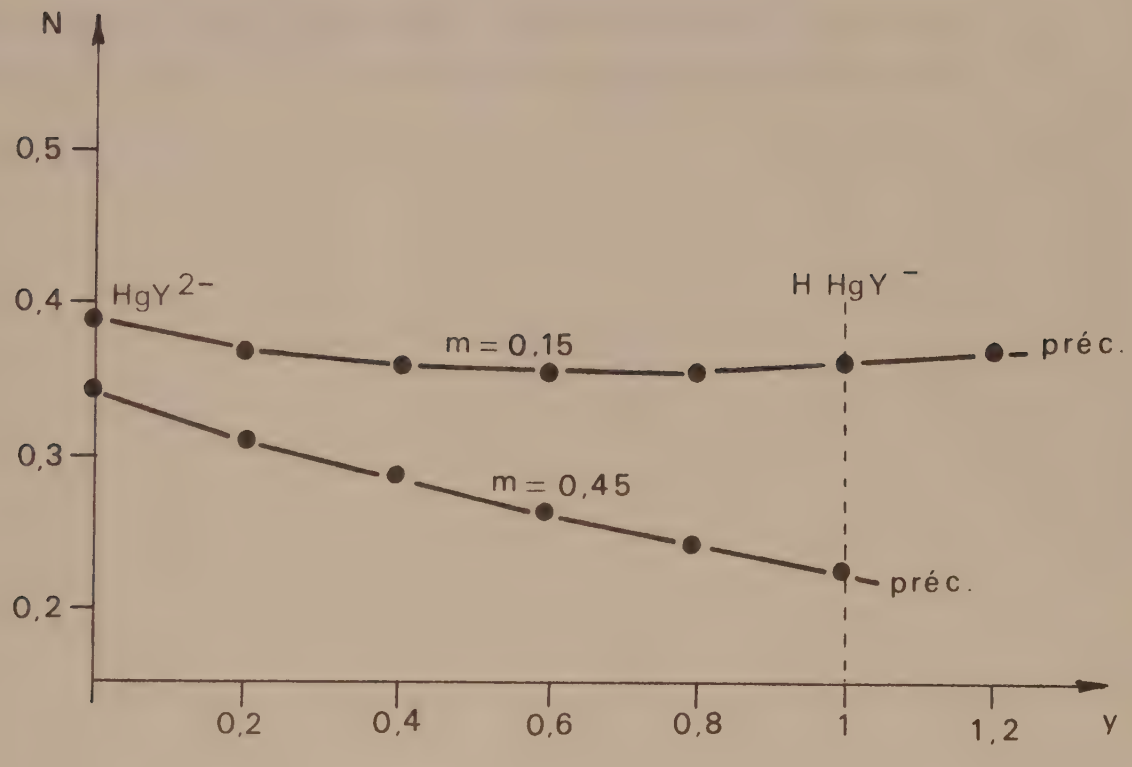
Valeurs de N

y	m = 0,45	m = 0,15
0	0,341	0,412
0,2	0,294	0,391
0,4	0,269	0,369
0,6	0,233	0,373
0,8	0,202	0,366
1,0	0,186	0,384
1,2	Préc. imm.	0,394
1,4	Préc. imm.	Préc. imm.

y désigne ici le rapport H^+/HgY^{2-} (cf. notations). L'acide utilisé est de l'acide sulfurique R.P. pour analyses.

En examinant la figure 18, on remarque que l'acidification de la solution

Figure 18



Etude cryométrique de la variation de N au cours de l'acidification de solutions de complexe EDTA mercurique.

la plus concentrée, m = 0,45, correspondant à l'association maximum du complexe EDTA mercurique en milieu neutre (trimérisation) pour des conditions expérimentales bien définies, provoque encore une diminution de la valeur de N, c'est-à-dire une augmentation du phénomène d'association.

Toutefois cette évolution est interrompue rapidement par la précipitation du complexe dès que l'on dépasse le rapport $H^+/HgY^{2-} = 1$.

Outre l'association, ces premiers essais montrent la nécessité de mesurer la solubilité du complexe EDTA mercurique en milieu acide.

4.2. NATURE DES PHASES SOLIDES OBTENUES PAR ACIDIFICATION DE SOLUTIONS DE COMPLEXE EDTA MERCURIQUE

L'acidification de solutions aqueuses de complexe Na_2HgY conduit à l'apparition de phases cristallines acides.

La nature de ces phases solides dépend de l'acide utilisé. Ainsi l'addition d'acide perchlorique ou chlorhydrique conduit à des complexes mixtes contenant des ions perchlorate ou chlorure, par contre l'addition d'acide sulfurique ou nitrique donne une phase solide correspondant à la forme acide du complexe EDTA mercurique : soit H_2HgY.

4.2.1. - Le complexe EDTA mercurique acide.

a) Obtention et résultats d'analyse.

La phase solide acide du complexe ne commence à se séparer dans les solutions de complexe EDTA mercurique, après addition d'acide sulfurique ou nitrique, qu'au bout de quelques jours.

Les cristaux sont filtrés (porosité 4), lavés à l'eau acidulée et séchés sous vide dans un dessicateur à potasse.

Les méthodes d'analyse utilisées ont déjà été décrites au chapitre 1 (cf. § 1.1.2.) pour l'EDTA et le mercure. La technique potentiométrique permet en outre de déterminer la teneur en protons dissociables et d'obtenir directement le rapport H^+/HgY^{2-} (cf. chapitre 1 figure 3).

Ces différentes techniques, appliquées sur plusieurs échantillons, donnent les résultats suivants :

$$Hg : Y : H^+ : H_2O = 1 : 1 : 2 : 1,1$$

d'où la formule du complexe acide $H_2HgY.H_2O$.

b) Solubilité.

La solubilité du complexe $H_2HgY.H_2O$ dans l'eau à 25°C est de $1,87 \times 10^{-3}$ mole par litre.

c) Thermogravimétrie.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées selon la technique déjà décrite au chapitre 1 (cf. § 1.1.4.). La vitesse de chauffage est de 20°C/heure. L'atmosphère réactionnelle est l'air ambiant ou l'air saturé d'eau à 22°C.

Les résultats représentés sur la figure 19 montrent que le complexe hydraté est stable à l'air ambiant jusqu'à 80°C, le produit anhydre jusqu'à 125°C environ. A l'air humide, après arrêt du chauffage et refroidissement naturel, on constate que la molécule d'eau entrant dans la composition du complexe est structuralement réversible.

Au delà de 130°C, le complexe se décompose sans laisser de résidu.

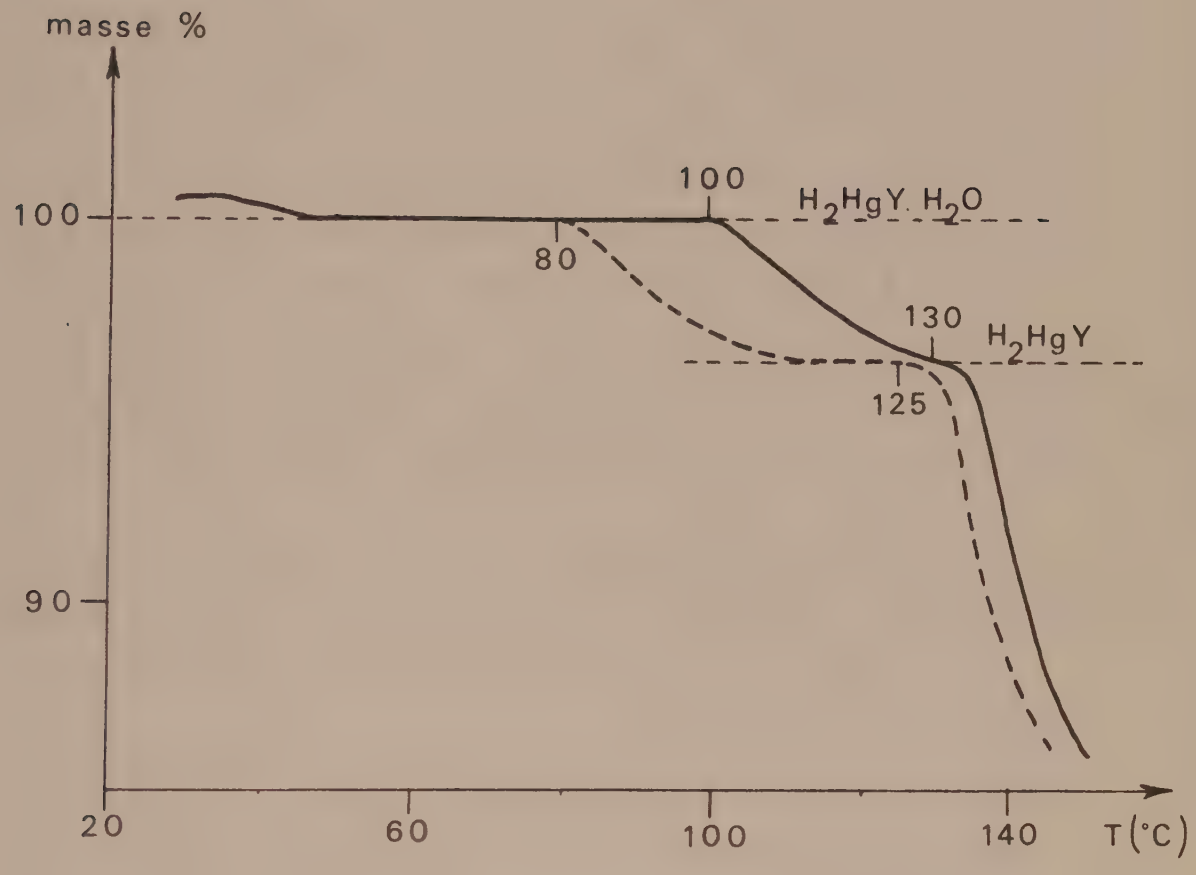
4.2.2. - Les complexes mixtes EDTA mercurique acides.

L'étude de ces complexes, dans cette partie du travail, porte uniquement sur la phase solide obtenue après addition d'acide perchlorique. Le complexe mixte acide contenant des ions chlorures sera traité au cours d'une étude plus générale des complexes halogéno(EDTA)mercuriques au chapitre 5.

a) Obtention et résultats d'analyse.

La phase solide acide du complexe mixte est obtenue rapidement après addition d'acide perchlorique.

Figure 19



Pyrolyse du complexe acide $H_2HgY.H_2O$

– – – – – : *Air ambiant*

——— : *Air saturé d'eau à 22° C*

Les différentes techniques d'analyse, déjà exposées, des cristaux filtrés, lavés et séchés (cf. § 4.2.1.), ont donné les résultats suivants (56) :

$$Hg : Y : ClO_4^- : H^+ : H_2O = 1 : 1 : 1 : 3 : 1,3$$

b) Solubilité.

La solubilité de ces cristaux dans l'eau à 25°C n'a pu être déterminée, car on se trouve en présence d'une espèce non congruente.

L'établissement d'un diagramme d'équilibre des phases solides-liquide du système H_2HgY - $HClO_4$ permet donc seul de déterminer les domaines de solubilité, suivant la technique déjà exposée au § 2.1.1.

Cette étude est limitée dans le domaine des concentrations élevées en acide perchlorique par le risque de décomposition et le danger d'explosion des solutions que l'on concentre par évaporation à chaud.

Les résultats sont consignés sur le tableau XIX et représentés sur la figure 20. Deux domaines de solubilité apparaissent, caractérisés par la nature du solide en équilibre avec la phase liquide.

c) Thermogravimétrie.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée dans les conditions exposées au § 4.2.1.c.

Les résultats, représentés sur la figure 21 montrent que le complexe hydraté est stable jusqu'à 36°C seulement, qu'il comporte trois molécules d'eau qui partent en même temps par chauffage. Le complexe anhydre, confirmé par l'analyse reste stable jusqu'à 136°C environ.

Au delà le composé se décompose, avec risque d'explosion, sans laisser de résidu.

Tableau XIX

Equilibre des phases solides-liquide du système
$H_2HgY - HClO_4 - H_2O$ à 25°C

Phase liquide		Phase solide
Composition (g/100g de solution)		
H_2HgY	$HClO_4$	
0,092	0	$H_2HgY.H_2O$
0,120	1,3	"
0,161	2,0	"
0,231	4,7	"
0,267	6,2	"
0,282	7,2	"
0,316	10,2	"
0,370	11,2	"
0,396	12,8	"
0,401	13,0	"
0,950	13,5	$H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O - H_2HgY.H_2O$
0,531	14,9	$H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$
0,439	17,4	"

Figure 20

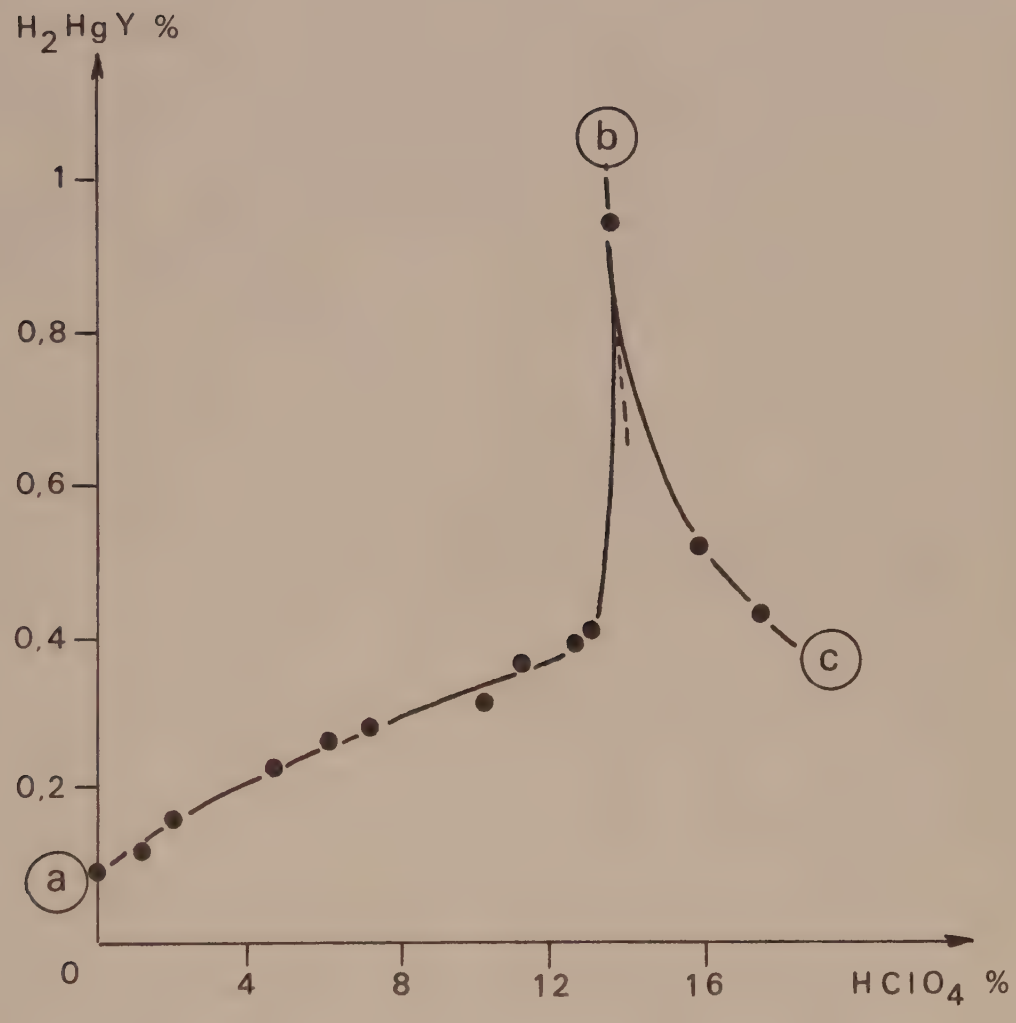
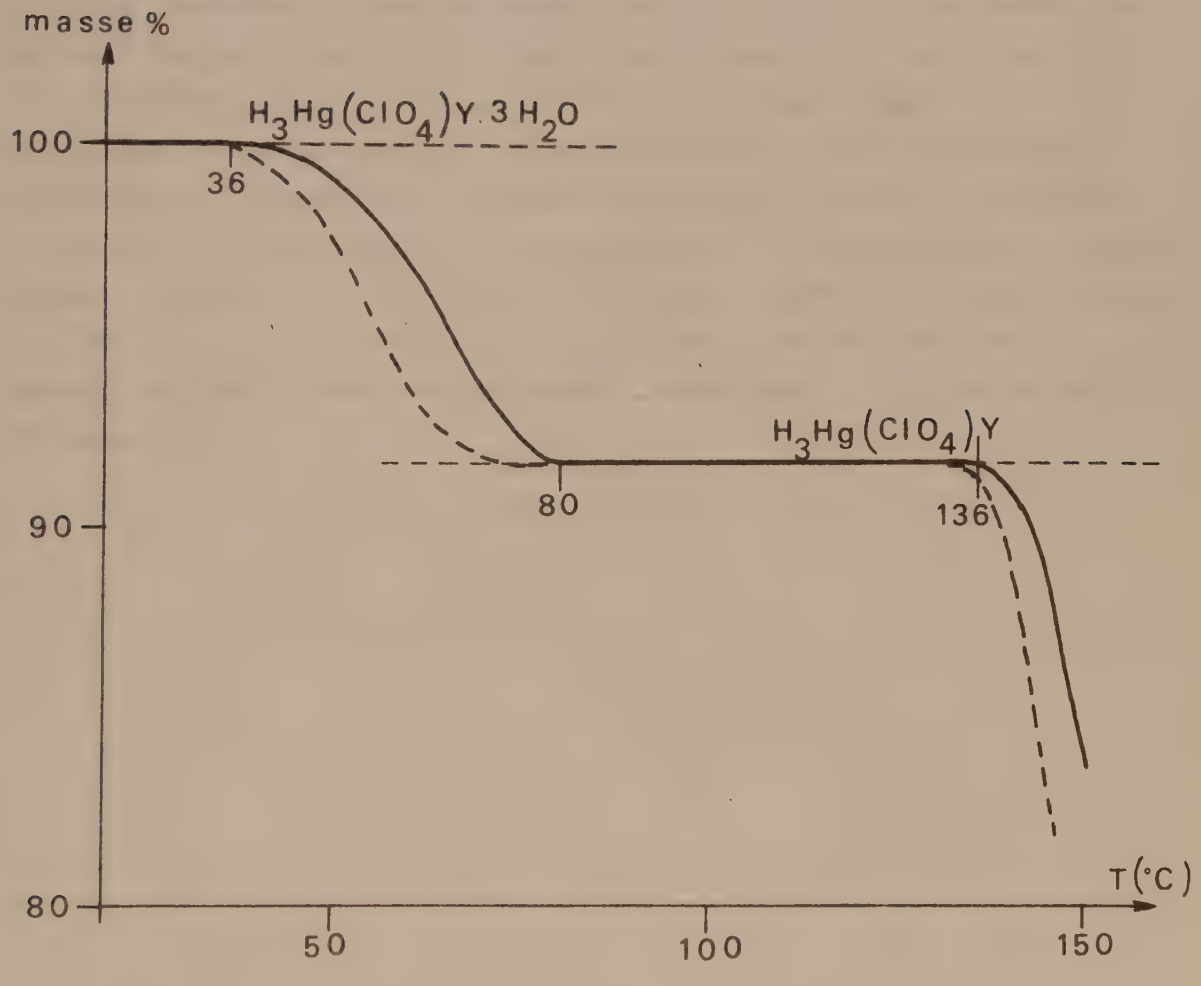


Diagramme de solubilité du système : H_2HgY - $HClO_4$

a b : *Dépôt $H_2HgY.H_2O$*

b c : *Dépôt $H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$*

Figure 21



Pyrolyse du complexe acide $H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$

– – – – *air ambiant*

——— *air saturé d'eau à 22°C*

La réalisation de cycle de déshydratation-rehydratation montre que les trois molécules d'eau sont structuralement réversibles.

Les deux phases solides, $H_2HgY.H_2O$ et $H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$, mises en évidence au cours de ce travail, n'avaient encore jamais été signalées dans la littérature.

En ce qui concerne le complexe mixte $H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$ on peut même dire qu'aucun composé de ce type ne semble encore avoir été isolé. Par contre, si le complexe $H_2HgY.H_2O$ n'avait effectivement encore jamais été cité, des phases solides acides de complexes de l'EDTA avec d'autres métaux divalents de transition M^{2+}, comme le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc, ont déjà été mentionnées. Il semble que ces composés puissent exister sous deux formes : $H_2MY.H_2O$ et H_2MY, la première obtenue par lente évaporation des solutions aqueuses acides de complexe, la seconde par précipitation de solutions sursaturées à 100°C ou par addition d'éthanol (5).

CHAPITRE 5

LES COMPLEXES HALOGENO(EDTA)MERCURIQUES

Au cours de l'étude des phénomènes d'isopolyassociation du complexe EDTA mercurique, on a évoqué, à plusieurs reprises, l'existence de complexes mixtes formés avec d'autres coordinats.

On constate, d'une manière générale, que les complexes de l'EDTA avec les métaux divalents de transition ont tendance à donner des complexes mixtes suivant la réaction

$$MY^{2-} + L^{Z} \rightleftharpoons^{k_{MLY}} M(L)Y^{Z-2}$$

dans la mesure où le cation considéré tend lui-même à former un complexe avec le coordinat L^{Z} :

$$M^{2+} + L^{Z} \rightleftharpoons^{k_{ML}} M(L)^{Z+2}$$

Le tableau XX représente les valeurs trouvées dans la littérature concernant les complexes mixtes hydroxo $M(OH)Y^{3-}$, pris comme exemple.

Tableau XX

Constantes de formation de complexes hydroxo

cation	$M(OH)^{+}$	$M(OH)Y^{3-}$	MY^{2-}
	$\log k_{ML}$	$\log k_{MLY}$	$\log k$
Co	-	0,83	16,2
Ni	4,70	0,41	18,0
Cu	6,27	2,4	18,4
Zn	4,36	2,0	16,5
Cd	-	-	16,5
Hg	11,51	5,1	21,9

Compte tenu de l'aptitude de l'ion mercurique à se complexer à de nombreux coordinats ioniques ou moléculaires, il est possible d'envi-

sager l'existence d'un certain nombre de complexes mixtes de l'EDTA mercurique avec ces différents coordinats.

On trouve dans la littérature quelques études concernant les ions halogénures (36)(38)(43), l'ion cyanure (37)(43), l'ion thiocyanate (37)(38) et la molécule d'ammoniac (36)(57). Certains de ces composés ont déjà conduit à des applications analytiques (volumétrie) (58)(59)(60).

Dans le cadre de ce travail, on se limitera à une étude générale des complexes mixtes susceptibles de se former avec les ions halogénures.

Schwarzenbach et ses collaborateurs (36) ont mis en évidence, par potentiométrie (pHg), l'existence des ions complexes mixtes $HgClY^{3-}$ et $HgBrY^{3-}$ en solution. Nomura (38)(43) a confirmé ces résultats par spectrophotométrie U.V., il a constaté cependant l'impossibilité de déterminer, par cette méthode, la constante de stabilité de l'ion complexe mixte $HgIY^{3-}$, ce dernier se transformant en complexe HgI_4^{2-}.

Il semblait intéressant d'effectuer une étude comparative des constantes d'équilibre relatives aux complexes mixtes en vérifiant et en complètant les données de la littérature.

Nous n'avons trouvé par ailleurs aucune indication sur l'existence de ces composés à l'état solide ; il semblait donc également utile de chercher à isoler ces complexes mixtes à l'état cristallisé.

5.1. LES COMPLEXES MIXTES A L'ETAT SOLIDE

5.1.1. - Préparation.

Les complexes halogénoéthylènediaminotétraacétatomercurates (II) de sodium sont obtenus par action directe, en solution, du complexe disodique de l'EDTA mercurique sur le sel de sodium de l'halogénure considéré (61) :

$$Na_2HgY + NaX \longrightarrow Na_3HgXY$$

On dissout, dans un minimum d'eau, des quantités stoéchiométriques d'halogénure de sodium, échantillon R.P. pour analyses, et de complexe mercurique $Na_2HgY.6,5H_2O$ (cf. préparation : chapitre 1). Un léger dépôt d'iodure mercurique jaune apparait lors de la préparation du composé iodé.

Le complexe mixte qui se forme en solution est précipité par addition d'éthanol. Le produit obtenu, filtré (porosité 4) et séché, est ensuite recristallisé dans l'eau. L'iodure mercurique formé lors de la préparation du composé iodé est éliminé par lavage à l'alcool.

Cette technique a permis d'isoler les composés chlorés, bromés et iodés, mais il a été impossible d'obtenir le composé fluoré.

La solubilité, dans l'eau à 25°C, des différents complexes mixtes est de 830, 890 et 950 grammes par litre, respectivement, pour les composés chloré, bromé et iodé.

L'acidification de ces solutions par l'acide sulfurique (l'ion SO_4^{2-} ne donnant pas de complexe mixte à l'état solide) conduit, comme dans le cas du perchlorate, à l'apparition de phases cristallines "acides" peu solubles pour les composés chloré et bromé. Par contre dans le cas du

composé iodé, on assiste à une décomposition partielle du complexe mixte avec précipitation d'iodure mercurique sous la forme métastable jaune, environ le quart de la quantité totale en iodure. Aucune phase cristalline de complexe "acide" n'apparait dans la solution.

Il est intéressant de noter que l'ion mercurique dans l'iodure HgI_2 possède le même degré de coordination que dans le complexe mixte en solution. En effet, dans les cristaux jaunes, les atomes de mercure (II) sont hexacoordinés avec les ions iodures alors que, dans les cristaux rouges, ils sont tétracoordinés avec cet halogènure.

5.1.2. - Analyse des phases solides.

Les méthodes d'analyses utilisées ont déjà été décrites pour l'EDTA et le mercure (cf. § 1.1.2) ainsi que pour les protons dissociables (cf. § 4.2.1.). En ce qui concerne les halogénures, on a pu appliquer la technique potentiométrique à l'électrode Ag/AgCl. La fin du titrage est aisément décelable avec Na_3HgClY (cf. figure 22), bien qu'elle soit moins nette que dans le cas du chlorure de sodium, par exemple.

Ces différentes techniques, appliquées sur plusieurs échantillons de chacune des phases solides des chloro et bromo complexes, donnent les résultats suivants :

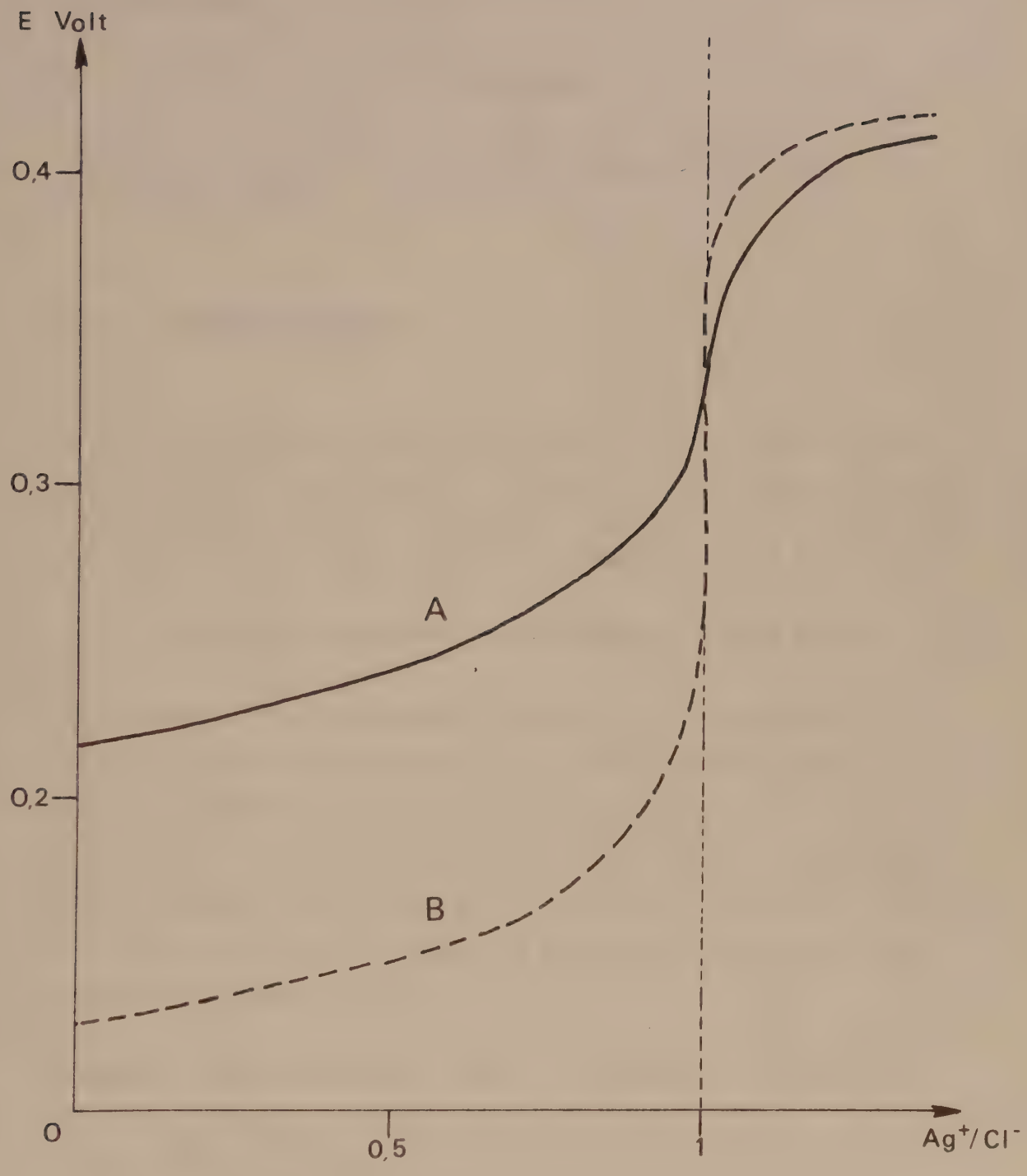
$Hg : Cl : Y : H_2O = 1 : 1 : 1 : 5,6$
$Hg : Cl : Y : H^+ : H_2O = 1 : 1 : 1 : 3 : 1,2$
$Hg : Br : Y : H_2O = 1 : 1 : 1 : 4,6$
$Hg : Br : Y : H^+ : H_2O = 1 : 1 : 1 : 3 : 2$

d'où les formules des complexes :

$Na_3HgClY.5,5H_2O$ - $H_3HgClY.H_2O$
$Na_3HgBrY.4,5H_2O$ - $H_3HgBrY.2H_2O$

La phase solide de l'iodocomplexe présente un caractère efflorescent

Figure 22



Titrages potentiométriques de l'halogènure par le nitrate d'argent

A : *solution de* Na_3HgClY

B : *solution de NaCl*

qui rend difficile la détermination du nombre de molécules d'eau de cristallisation.

$Hg : I : Y : H_2O = 1 : 1 : 1 : (variable)$

Les degrés d'hydratation de ces divers complexes ont été précisés par thermogravimétrie.

5.1.3. - Thermogravimétrie.

La technique thermogravimétrique utilisée a déjà été décrite (cf. § 1.1.4.). La vitesse de chauffage était de 10°C par heure au cours des essais concernant les complexes mixtes "neutres" et de 20°C par heure pour les complexes mixtes "acides", en atmosphère d'air humide à 22°C.

a) Complexes "neutres" du type $Na_3HgXY.aq.$ (X = Cl,Br,I).

Les composés cités au paragraphe précédent se présentent sous la forme de cristaux cubiques, stables à la lumière, dans le cas des chloro et bromocomplexes, et de bâtonnets pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur dans le cas de l'iodocomplexe. Ce dernier se décompose peu à peu à la lumière en se recouvrant d'un dépôt verdâtre, mélange probable d'iodure mercureux et de traces de mercure. Il est toutefois possible de le conserver à l'abri de la lumière et à une température voisine de 0°C.

L'analyse thermogravimétrique vérifie la présence de 5,5 4,5 et 8,5 molécules d'eau d'hydratation (figure 23) respectivement pour les chloro, bromo et iodocomplexes "neutres". L'existence de monohydrates est mise en évidence dans le cas des deux premièrs complexes. La réalisation de cycles de déshydratation-réhydratation, montre que toutes les molécules d'eau sont structuralement réversibles quel que soit le sel analysé.

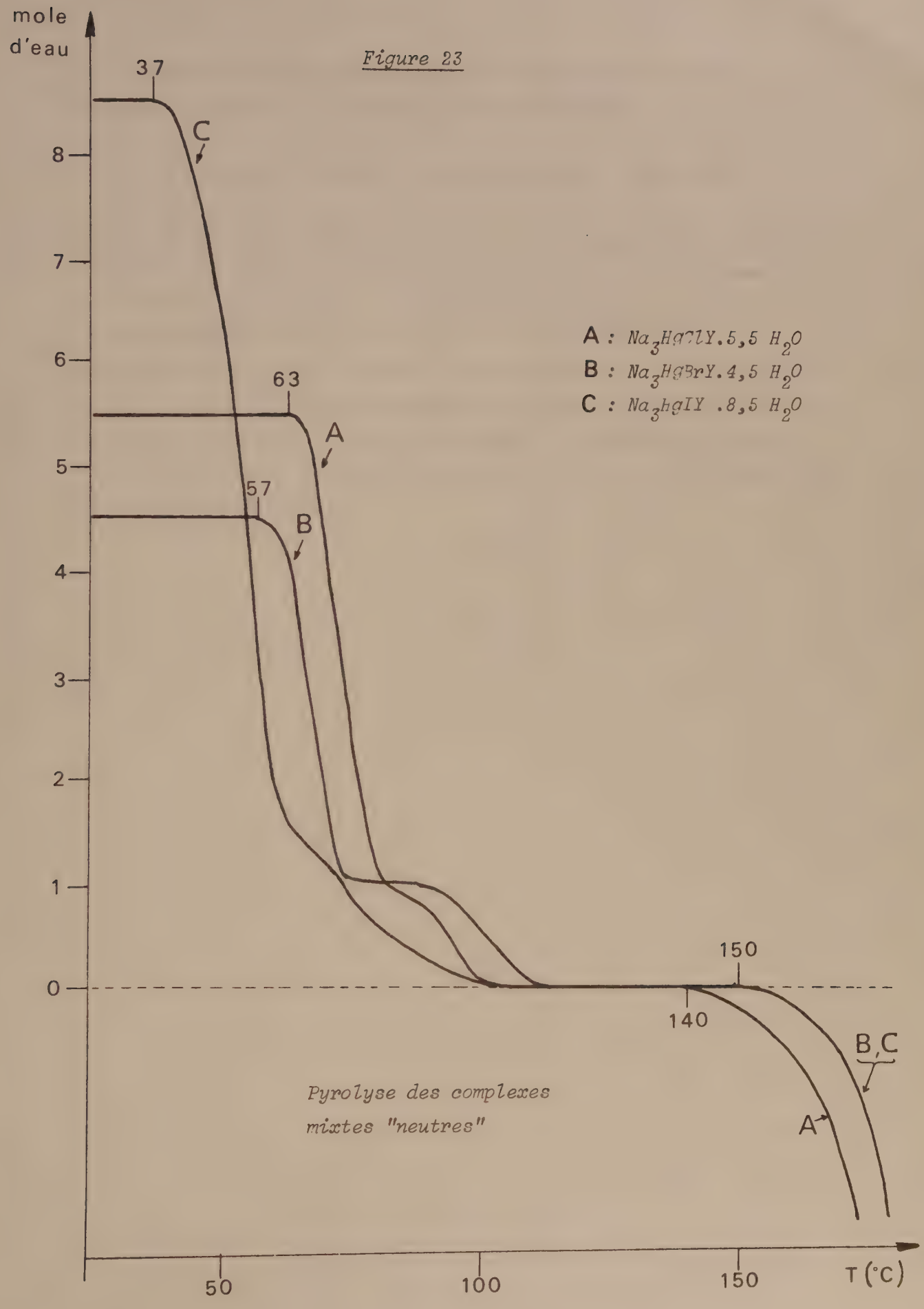

mole
d'eau
37
C
8
7
6
63
A
5
57
B
4
3
2
1
0
150
140
B,C
A
50
100
150
T (°C)
A : $Na_3HgClY.5,5\ H_2O$
B : $Na_3HgBrY.4,5\ H_2O$
C : $Na_3HgIY\ .8,5\ H_2O$
Pyrolyse des complexes
mixtes "neutres"

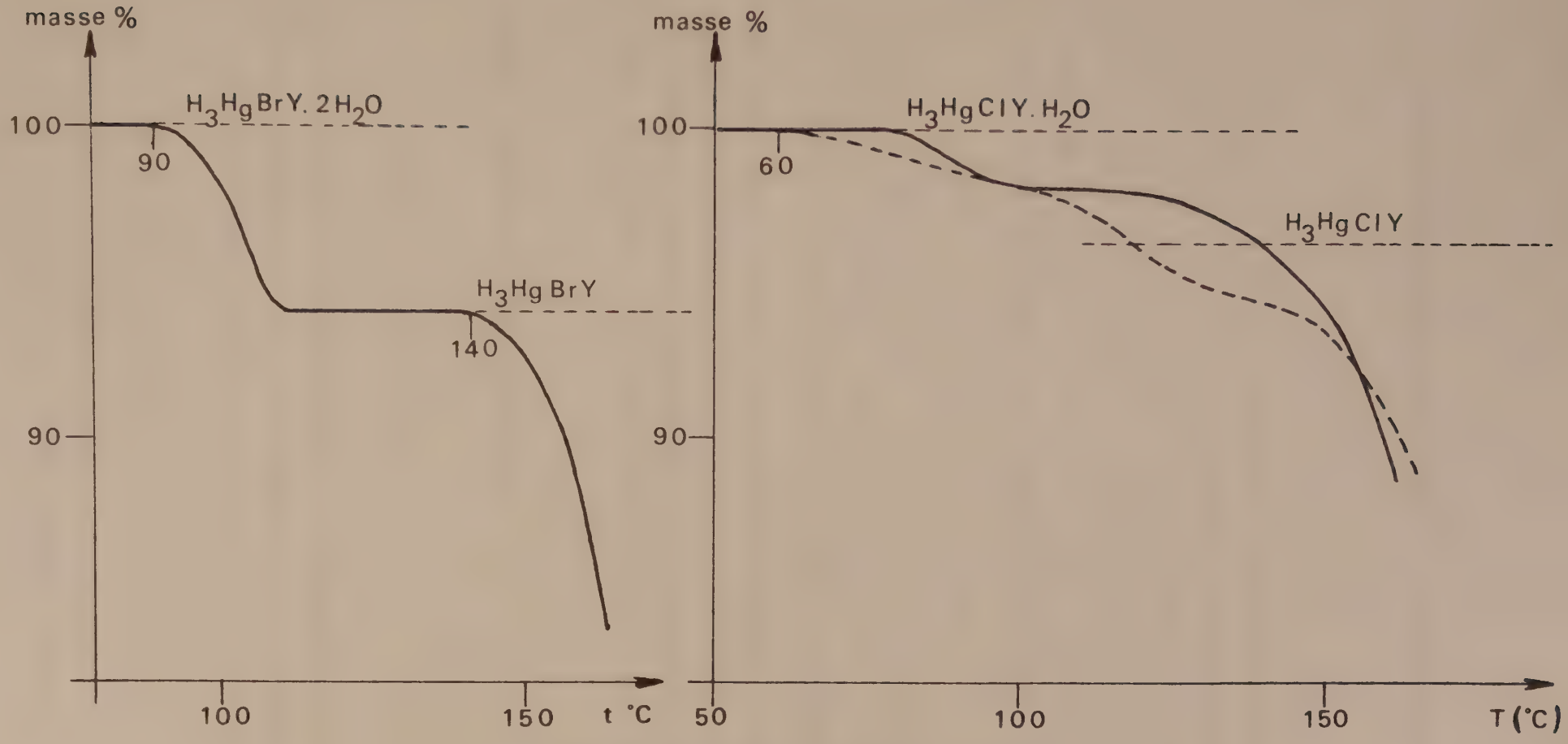
Figure 23

Si le chauffage est poursuivi au-delà de 140°-150°C environ, les complexes anhydres se décomposent irréversiblement.

b) Complexes "acides" du type $H_3HgXY.aq.$ (X = Cl,Br).

L'analyse thermogravimétrique relative aux complexes mixtes "acides" ne donne de résultats satisfaisants que pour le composé bromé où l'on vérifie la présence de deux molécules d'eau de cristallisation et leur réversibilité structurale (voir figure 24). Par contre, il n'existe pas de palier "anhydre" bien défini pour le composé chloré (voir figure 24). L'allure générale de la courbe thermogravimétrique varie fortement avec l'humidité du milieu. On constate de plus, au cours du chauffage, une forte augmentation du volume de l'échantillon, de l'ordre de cent fois.

Figure 24



Pyrolyse des complexes mixtes $H_3HgXY.aq$.

——— : *Air saturé d'eau à 22°C*

– – – – : *Air ambiant*

5.2. STABILITE DES IONS COMPLEXES $HgXY^{3-}$ EN SOLUTION AQUEUSE

Comme cela a été signalé précédemment, l'existence d'ions complexes mixtes halogénés a été mise en évidence en solution aqueuse par différents auteurs. La technique spectrophotométrique préconisée par Nomura n'a pas permis toutefois de déterminer la constante de stabilité de l'ion complexe mixte $HgIY^{3-}$ du fait qu'il opérait en présence d'un excès d'halogénure. On assiste en effet, dans ce cas, à la transformation du complexe mixte en ions EDTA et iodomercurate (38)

$$HgIY^{3-} + 3\ I^- \rightleftharpoons Y^{4-} + HgI_4^{2-}$$

Pour palier cet inconvénient, on a fait appel à la technique potentiométrique (ph) en étudiant l'influence des ions OH^- sur les ions $HgXY^{3-}$, qui se trouvent ainsi en "compétition" avec l'ion $Hg(OH)Y^{3-}$ (61).

On a cherché par ailleurs à comparer et à compléter la détermination des valeurs des différentes constantes en utilisant la calorimétrie. Enfin on a donné un exemple d'application de la polarographie à la détermination de la nature d'un complexe mixte dans le cas du composé chloré.

5.2.1. - Etude potentiométrique (ph).

a) Technique et résultats.

La stabilité des complexes mixtes a été déterminée par pHmétrie. L'étude potentiométrique de leur neutralisation, en milieu aqueux $Na^+(ClO_4^-)$=2M, à 25°C, a été réalisée selon une technique déjà décrite au chapitre 3.

Cette méthode revient à mettre en oeuvre un déplacement d'équilibre :
$HgXY^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)Y^{3-} + I^-$.
Elle présente ainsi l'avantage de rendre négligeable les phénomènes d'autoassociation du complexe EDTA mercurique, puisque ces ions complexes

mixtes sont des ions monomères.

La comparaison des courbes de titrage (figure 25) avec un essai témoin, courbe D, conduisant au dérivé hydroxo $Hg(OH)Y^{3-}$ met bien en évidence la formation de complexes mixtes halogénés, sauf dans le cas du composé fluoré pour lequel la courbe de titrage se confond avec la courbe D.

Les courbes de la figure 25 montrent déjà que les stabilités des complexes croissent dans l'ordre :

$$HgClY^{3-} < HgBrY^{3-} < HgIY^{3-} .$$

L'essai témoin est réalisé à partir du complexe $Na_2HgY.6,5H_2O$, dont la courbe de titrage correspond à l'équilibre :

$$HgY^{2-}\ aq. \overset{k_1}{\rightleftharpoons} Hg(OH)Y^{3-} + H^+ .$$

b) Détermination des constantes d'équilibre.

Les équations qui expriment les bilans et les différents équilibres s'écrivent :

(1) $c = [HgXY^{3-}] + [Hg(OH)Y^{3-}] + [HgY^{2-}aq.]$

(2) $c = [HgXY^{3-}] + [X^-]$

(3) $xc = [Hg(OH)Y^{3-}] + oh$

(4) $[HgY^{2-}][X^-] / [HgXY^{3-}] = k_x$

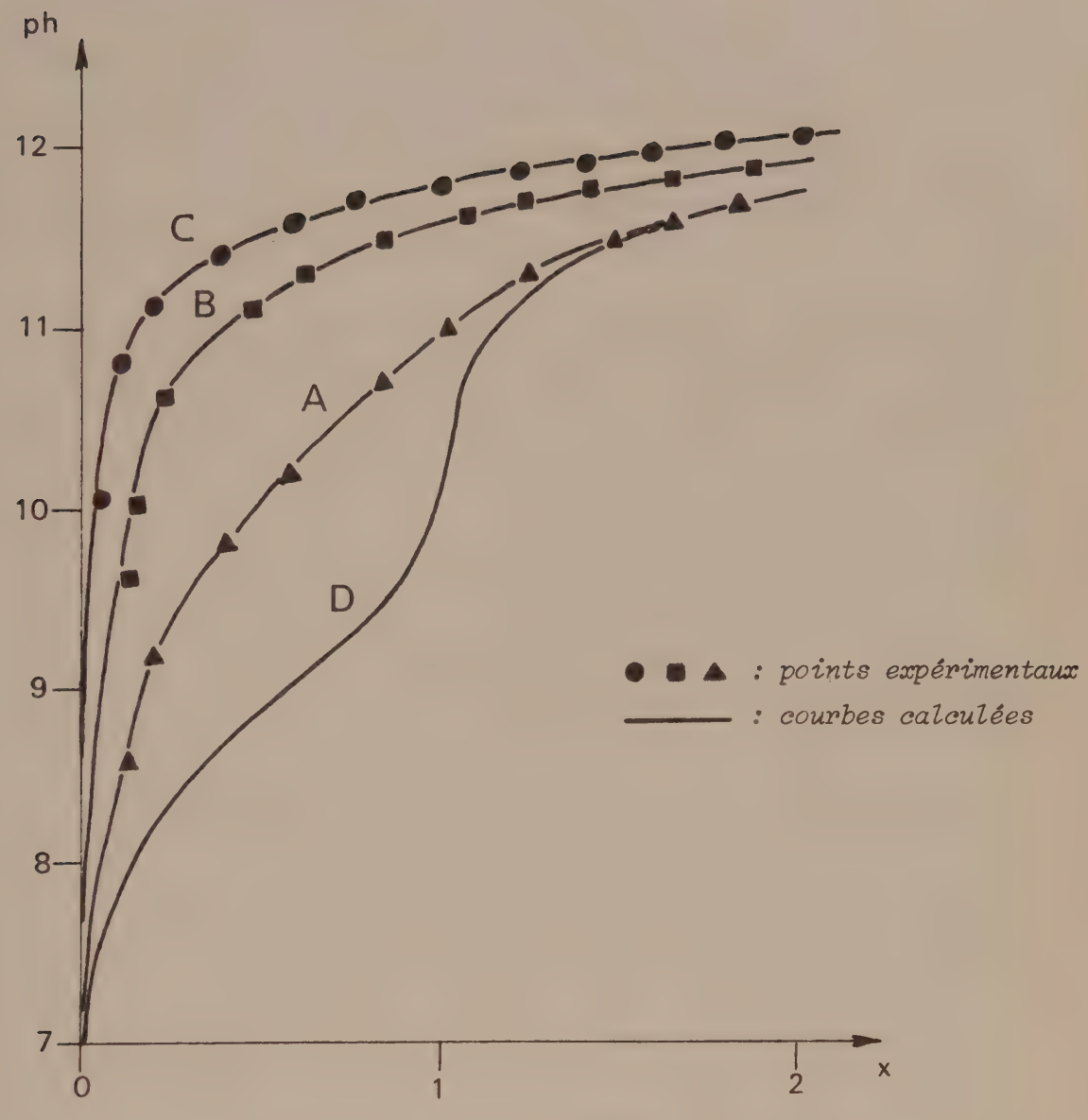
(5) $[Hg(OH)Y^{3-}]h / [HgY^{2-}aq.] = k_1$

(6) $h.oh = k_e$

La combinaison des équations (1) à (5) conduit à l'expression suivante :

$$k_x = \frac{hk_1^{-1}(1 + hk_1^{-1})(xc - oh)^2}{c - (1 + hk_1^{-1})(xc - oh)}$$

Figure 25



Courbes de neutralisation des complexes mixtes par la soude (0,1 N) en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ = 2 M à 25°C

A : $Na_3[Hg\ Cl\ Y]$, $c_o = 1{,}00.10^{-2}$ M
B : $Na_3[Hg\ Br\ Y]$, $c_o = 0{,}95.10^{-2}$ M
C : $Na_3[Hg\ I\ Y]$, $c_o = 1{,}07.10^{-2}$ M
D : $Na_2[Hg\ Y]$, $c_o = 0{,}99.10^{-2}$ M

qui permet de calculer la constante de dissociation k_x du complexe mixte $HgXY^{3-}$, sachant qu'en milieu $Na^+(ClO_4^-)$=2 M, on a $pk_1 = 8,83$ (cf. § 3.2.2. b).

Les mesures de ph et de poh ont été réalisées grâce à un double étalonnage de l'électrode de verre à partir des solutions d'acide fort ($HClO_4$) et de base forte (NaOH) suivant un procédé déjà décrit (52). Ces étalonnages ont conduit pour le produit ionique apparent de l'eau dans ce milieu à 25°C, à la valeur $pk_e = 13,88 \pm 0,02$.

Le calcul effectué à partir d'une dizaine de points expérimentaux ph = f(x, c) pour chacun des trois complexes considérés (cf. figure 25), fournit avec une assez bonne convergence les valeurs des constantes k_x qui sont rassemblées dans le tableau XXI.

Tableau XXI

Détermination de pk_x

X^-	Nos valeurs milieu $Na^+(ClO_4^-)$=2 M à 25°C	Valeurs de la littérature
Cl^-	3,53 ± 0,05	3,4 milieu $K^+(NO_3^-)$ = 0,1 M à 25°C par potentiométrie (électrode Hg)(36)
Br^-	5,40 ± 0,05	5,2 milieu $K^+(NO_3^-)$ = 0,1 M à 25°C par potentiométrie (électrode Hg)(36) 5,5 milieu $K^+(ClO_4^-)$ = 0,1 M à 25°C par spectrophotométrie U.V. (38)
I^-	7,52 ± 0,05	-

Le calcul en retour des courbes de titrage ph = f(x, c) à partir des constantes et à l'aide des équations précédentes, permet de vérifier le bon accord (figure 25) entre les données expérimentales et les valeurs calculées.

L'accord est également satisfaisant entre nos valeurs de pk_x et celles de la littérature, déterminées dans des milieux différents et au moyen d'autres techniques (cf. tableau XXI).

5.2.2. - Etude calorimétrique.

a) Principe.

La calorimétrie à flux de réactif permet de déterminer, simultanément, la constante d'équilibre et l'accroissement d'enthalpie liés à la formation de certains complexes en solution.

Dans la plupart des travaux réalisés (63) jusqu'à présent, les systèmes calorimétriques utilisés sont des appareils à thermomètre. Dans le cas d'une réaction complète

$$L + M \longrightarrow LM,$$

le graphe fourni par le dispositif calorimétrique, pour une addition de M à débit constant, a l'allure représentée par la figure 26-A (compte tenu descorrections destinées à décrire les effets parasites dûs à la dilution des réactifs, à l'agitation du milieu réactionnel, aux pertes de chaleur ...).

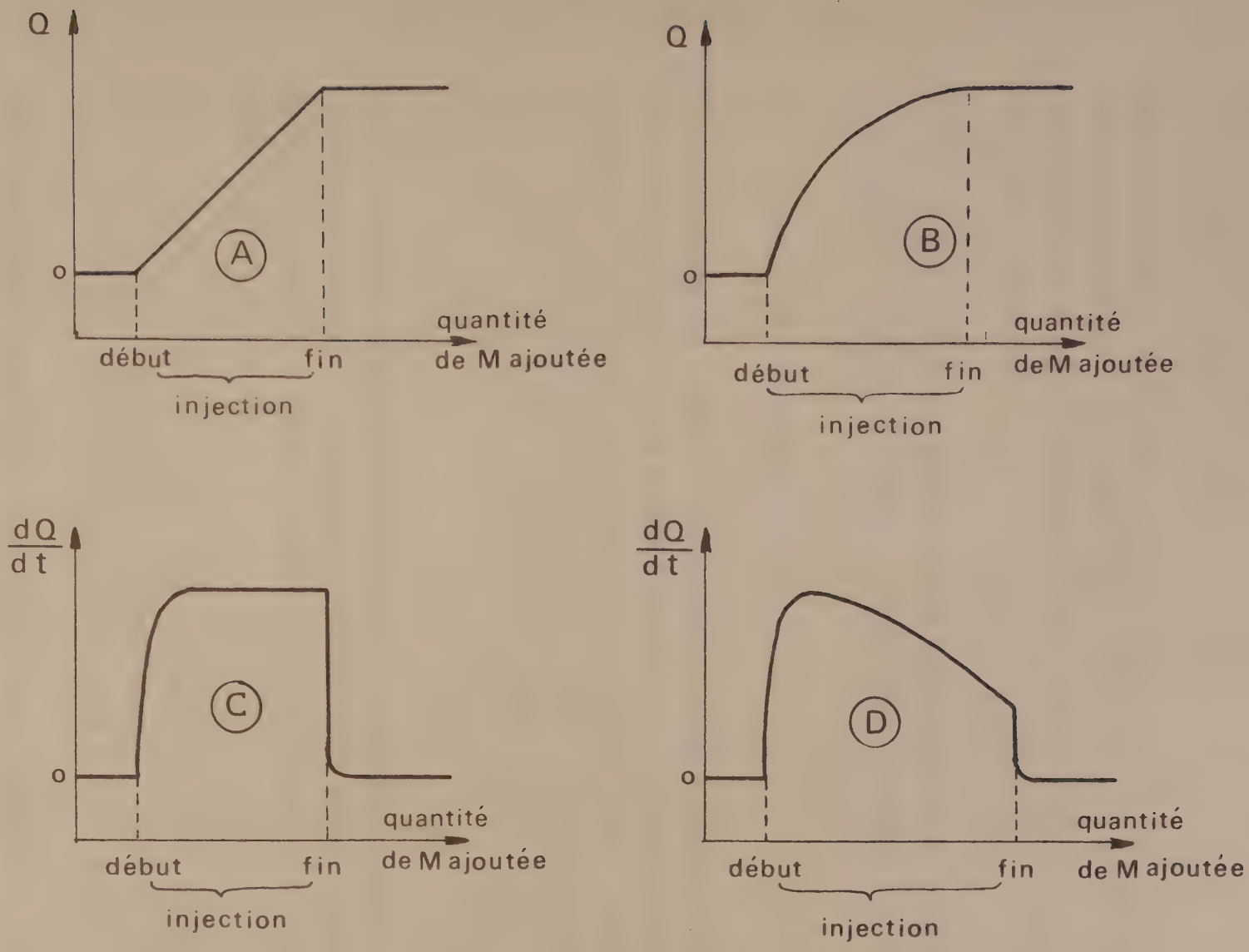
Si la réaction n'est pas complète

$$L + M \rightleftharpoons LM,$$

le graphe a l'allure représentée par la figure 26-B ; cette allure dépend de la constante d'équilibre et de l'accroissement d'enthalpie correspondant.

L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre conduit à l'enregistrement d'un débit thermique $\frac{dQ}{dt}$. Les graphes correspondant aux deux cas précédents (réaction totale, équilibre) ont l'allure représentée par les deux

Figure 26



Types de Thermogrammes

figures 26-C et 26-D.

L'introduction du réactif M à vitesse réduite entraine un avancement lent des réactions ce qui permet, dans certains cas, de "visualiser" les différentes étapes du phénomène chimique dans le cas où plusieurs équilibres coexistent.

Pour décrire certains des équilibres qui nous intéressent, nous avons utilisé cette deuxième technique. La méthode de traitement des données expérimentales a été développée par ailleurs (64)(65).

b) Technique expérimentale.

Elle est fondée sur l'emploi d'un microcalorimètre à conduction, de type Calvet, équipé de deux éléments reliés selon le mode différentiel. Cet appareil (66) permet d'enregistrer, au cours du temps, la différence entre les débits thermiques produits dans chaque élément, laboratoire et témoin. Ces deux éléments calorimétriques sont équipés de cellule de 35 millimètres de hauteur ; le nombre de couples thermoélectriques est de l'ordre de 1000.

Pour réaliser des mesures différentielles, on a adapté à ces deux éléments un dispositif d'injection de réactif et un système d'agitation (67), (cf. figure 27). Dans la réalisation de ce montage, la plus grande symétrie a été recherchée.

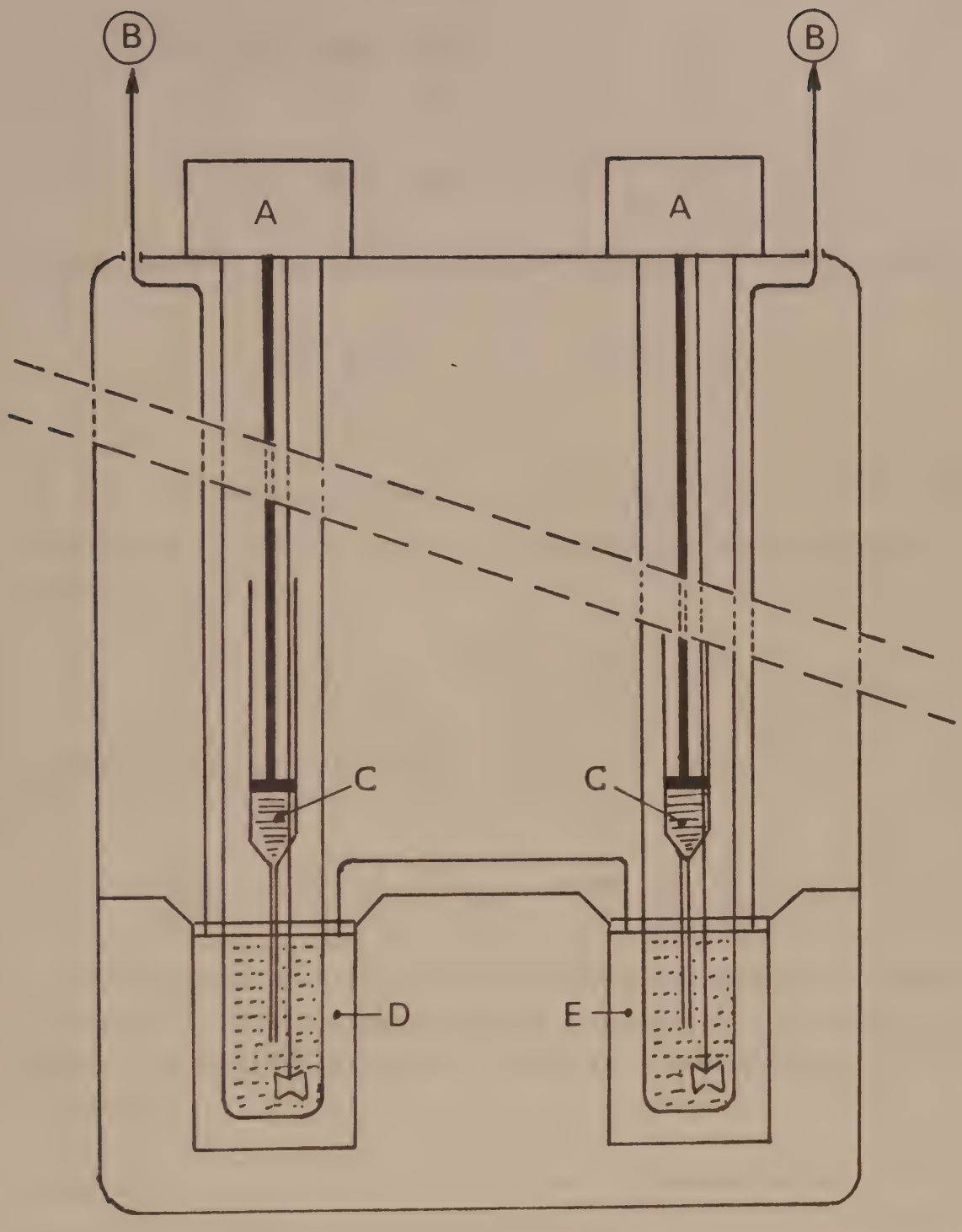
On injecte le réactif M à la même vitesse (de l'ordre de 0,4 ml/h) dans les deux éléments contenant chacun le même volume de solution, ce qui permet d'éliminer l'effet thermique parasite lié à la dilution.

Les thermogrammes enregistrés dans ces conditions traduisent l'évolution du débit thermique lié au déplacement des équilibres en solution au cours de l'injection.

Dans le cas où plusieurs équilibres peuvent être envisagés

$$L + M \rightleftharpoons LM \qquad \Delta H_1$$

Figure 27



Microcalorimètre

A : *Système d'injection - agitation*
B : *vers le système détecteur*
C : *seringue*
D : *élément calorimétrique laboratoire*
E : *élément calorimétrique témoin*

$$\begin{array}{lll} LM + M \rightleftharpoons LM_2 & & \Delta H_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots & & \vdots \\ LM_{i-1} + M \rightleftharpoons LM_i & & \Delta H_i \end{array}$$

l'expression des différentes constantes apparentes k_i est de la forme

$$k_i = \frac{[LM_{i-1}][M]}{[LM_i]}$$

Si n_{LM_i} représente la quantité de l'espèce LM_i présente dans le milieu réactionnel à l'instant t, la quantité de chaleur libérée entre les instants o et t est

$$Q_t = \Delta H_1 \sum_1^i n_{LM_p} + \Delta H_2 \sum_2^i n_{LM_p} + \ldots.$$

L'expression du débit thermique est donc de la forme

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = \Delta H_1 \cdot \frac{d}{dt}\left(\sum_1^i n_{LM_p}\right) + \Delta H_2 \cdot \frac{d}{dt}\left(\sum_2^i n_{LM_p}\right) + \ldots.$$

De l'expression des différentes constantes d'équilibre et des relations traduisant la conservation des espèces chimiques, il est possible de déduire une équation permettant d'atteindre la concentration M à l'instant t.

La connaissance de cette grandeur conduit à l'expression des différentes quantités n_{LM_p} et de leur dérivée par rapport au temps. Il est alors possible d'obtenir une expression du débit thermique $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ en fonction des grandeurs k_i et ΔH_i.

Le traitement de cette expression analytique des thermogrammes à l'aide d'un programme de régression non linéaire fondé sur la méthode des moindres carrés (68) conduit à la valeur numérique des grandeurs k_i et ΔH_i.

c) Résultats expérimentaux.

La technique qu'on vient de décrire brièvement a été appliquée à l'étude des équilibres de formation des complexes mixtes halogénés

$$HgY^{2-} + X^{-} \rightleftharpoons HgXY^{3-}$$

On a opéré, comme pour la technique potentiométrique en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-}) = 2M$.

Pour que les thermogrammes soient exploitables et fournissent, à la fois, accroissement d'enthalpie et constante d'équilibre, la valeur numérique de celle-ci ne doit pas excéder une valeur de l'ordre de 10^5 (69). Au delà de cette valeur, ces graphes sont pratiquement indiscernables les uns des autres et seuls peuvent être obtenus les accroissements d'enthalpie. C'est le cas du complexe mixte $HgIY^{3-}$ dont la constante de formation est de l'ordre de $10^{7,5}$. Dans ce cas il est alors nécessaire de mettre en oeuvre un équilibre de déplacement dont la constante globale soit inférieure à la limite précédente.
Dans ces conditions, pour une série de thermogrammes (cf. exemple représenté sur la figure 28), relatifs à la formation des complexes mixtes halogénés, on a obtenu :

- par la méthode directe de formation du complexe mixte,

pour le complexe chloré $\Delta H = - 6.300 \pm 100$ cal. mole^{-1}
$pk_{Cl} = 3,6 \pm 0,1$

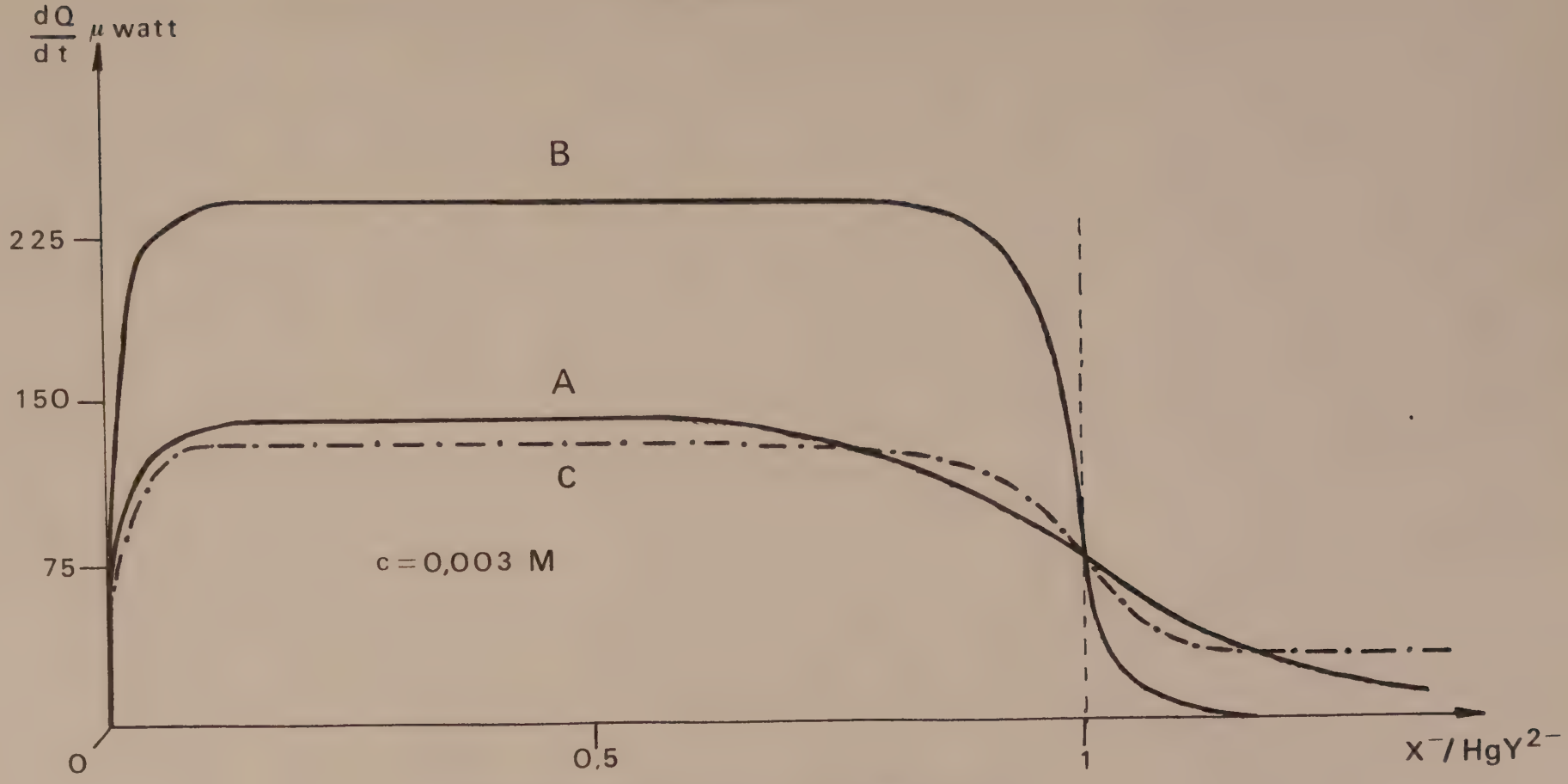
pour le complexe bromé $\Delta H = -10.100 \pm 100$ cal. mole^{-1}
$pk_{Br} = 5,2 \pm 0,1$

- par une méthode de déplacement faisant intervenir l'équilibre :

$$HgBrY^{3-} + I^{-} \rightleftharpoons HgIY^{3-} + Br^{-}$$

$\Delta H = -5.600 \pm 100$ cal. mole^{-1}
$pk = 4,1 \pm 0,1$

Figure 28



Thermogrammes relatifs à la formation des complexes mixtes $HgXY^{3-}$

A ——— : $HgClY^{3-}$ *à partir de* HgY^{2-}
B ——— : $HgBrY^{3-}$ *à partir de* HgY^{2-}
C —·—·— : $HgIY^{3-}$ *à partir de* $HgBrY^{3-}$

soit pour le complexe iodé $\Delta H = -15.700 \pm 100$ cal.mole^{-1}

$pk_I = 9,3 \pm 0,1$

On constate ainsi qu'il existe un bon accord entre ces valeurs de pk_X, celles de la littérature et celles qu'on a obtenues par la technique potentiométrique (ph), en ce qui concerne les complexes chloré et bromé. Dans le cas du complexe iodé, la différence observée, ainsi que l'absence de références bibliographiques, incite à rechercher une autre méthode comme élément de comparaison.

5.2.3. - Etude potentiométrique (pI).

La technique utilisée consiste à étudier potentiométriquement, à l'aide d'une électrode Ag/AgI, la variation de la concentration en iodure libre au cours de la réaction d'addition d'iodure de sodium à une solution aqueuse de complexe EDTA mercurique, en milieu $Na^+(ClO_4^-) = 2M$, à 25°C.

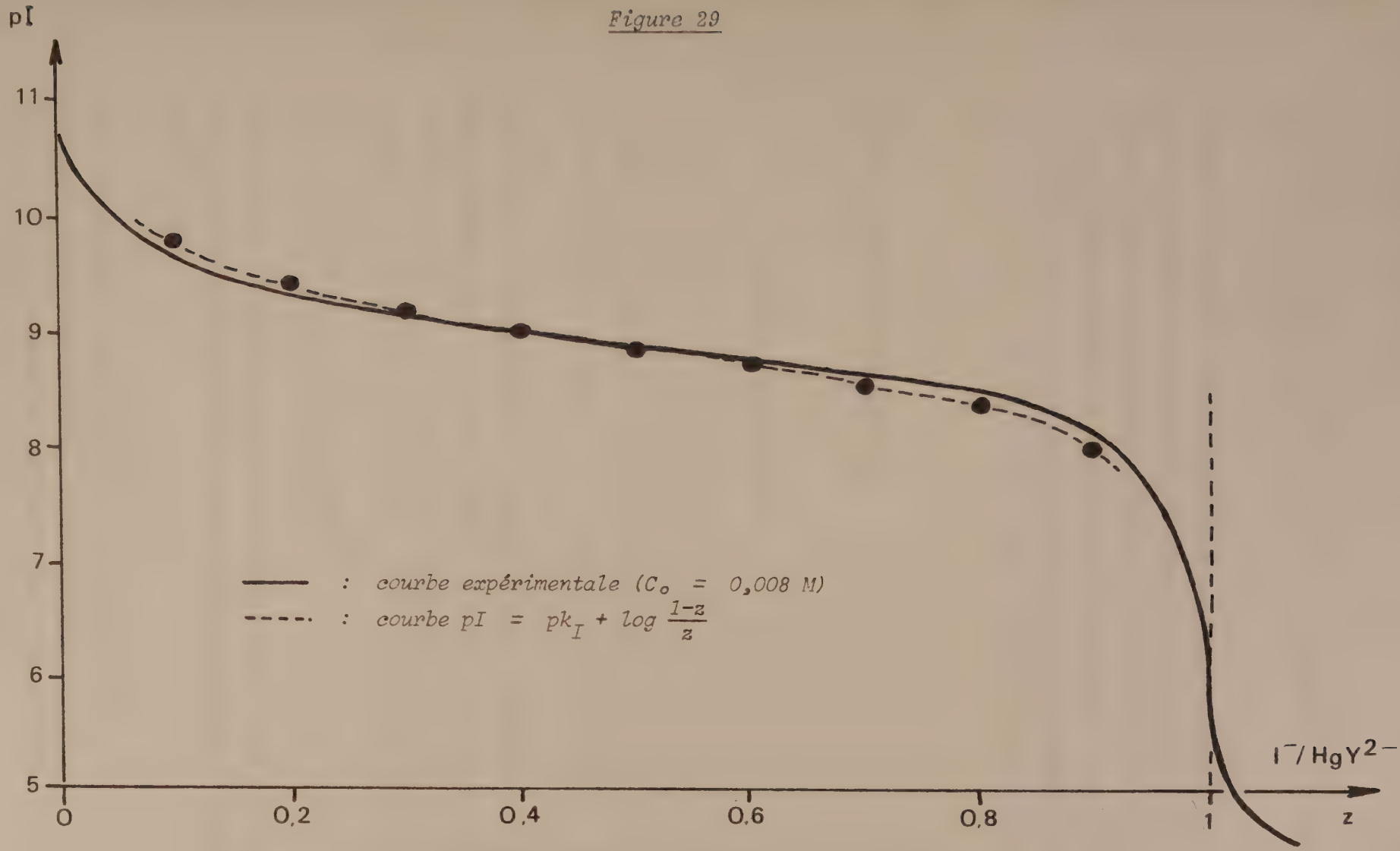
Les mesures de pI (cf. notations) sont réalisées grâce à l'utilisation d'un étalonnage établi à partir de solutions d'iodure de sodium de concentrations connues. Cette méthode permet d'établir la relation linéaire entre le pI et le potentiel E de l'électrode Ag/AgI par rapport à l'électrode de référence.

La technique expérimentale utilisée a déjà été décrite au chapitre 3 (cf. § 3.2.1.). L'électrode Ag/AgI est une électrode d'argent sur laquelle on a déposé de l'iodure d'argent.

La figure 29 représente une courbe expérimentale donnée à titre d'exemple.

Par cette méthode on ne peut atteindre qu'une valeur approchée de pk_I car, à la différence de la technique proposée au cours de l'étude potentiométrique (ph) (cf. § 5.2.1.), il n'est pratiquement pas possible ici d'éliminer complètement l'influence du phénomène d'autoassociation du complexe EDTA mercurique, puisqu'on n'atteint pas exactement la courbe de titrage de l'ion monomère HgY^{2-} (cf. § 3.2.2.), ce qui explique par

Figure 29



Courbe potentiométrique relative à la formation de l'ion $HgIY^{3-}$ à partir de l'ion HgY^{2-} en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$ = 2 M

ailleurs le faible écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale sur la figure 29.

On peut simplement estimer que la valeur de pk_I serait de l'ordre de 9, résultat nettement plus en accord avec celui de calorimétrie (cf. § 5.2.2.). La valeur différente obtenue au paragraphe 5.2.1. peut être due à l'imprécision de la technique de "compétition" avec l'ion $Hg(OH)Y^{3-}$ dans la mesure où la constante de stabilité de l'ion $HgIY^{3-}$ est nettement plus élevée que celle du complexe mixte hydroxo, qui est effectivement de l'ordre de 5.

5.2.4. - Etude polarographique.

a) Technique expérimentale.

La technique polarographique permet de déterminer, dans certains cas, la nature et la constante de formation d'un complexe à partir de calculs basés sur le déplacement du potentiel de demi-vague du cation métallique en fonction de la concentration en agent complexant (70).

Nous avons essayé d'étendre l'emploi de cette technique à la formation des complexes mixtes halogénés $HgXY^{3-}$ à partir du complexe EDTA mercurique ($k = 10^{21,8}$). On étudie donc le déplacement du potentiel de demi-vague de ce complexe en fonction de l'addition d'ions halogénures.

$$HgY^{2-} + X^- \rightleftharpoons HgXY^{3-}$$

Cette technique ne peut pas être appliquée dans le cas de l'iodure par suite de la transformation du complexe EDTA mercurique en complexe HgI_4^{2-} (cf. § 5.2.).

Les polarogrammes ont été réalisés en milieu $Na^+(ClO_4^-) = 2M$, en présence de gélatine (0,01%). La concentration en complexe EDTA mercurique était de l'ordre de 0,001 mole par litre et celle de l'halogénure variait de 0,040 à 0,400 mole par litre.

b) Résultats expérimentaux.

La figure 30 représente les polarogrammes obtenus lors de la formation du complexe mixte chloré. On observe bien un déplacement de la vague vers des potentiels négatifs par suite de la formation du complexe $HgClY^{3-}$. Les résultats relatifs au complexe bromé, plus difficiles à interpréter à cause de l'apparition d'une deuxième vague polarographique due probablement à la formation d'un autre complexe mixte bromé, ne sont pas représentés ici.

c) Détermination de la constante de formation du composé chloré.

Cette méthode permet une détermination rapide de la constante de formation k_X d'un complexe et du nombre p de coordinats L entrant dans sa composition dans la mesure où le système oxydo-réducteur est suffisamment rapide. L'expression du déplacement du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction de la concentration en coordinat libre est donnée dans le cas d'un cation divalent par la relation

$$\Delta E_{1/2} = 0{,}029 \log k_X - 0{,}029\ p \log [L] \qquad (71)$$

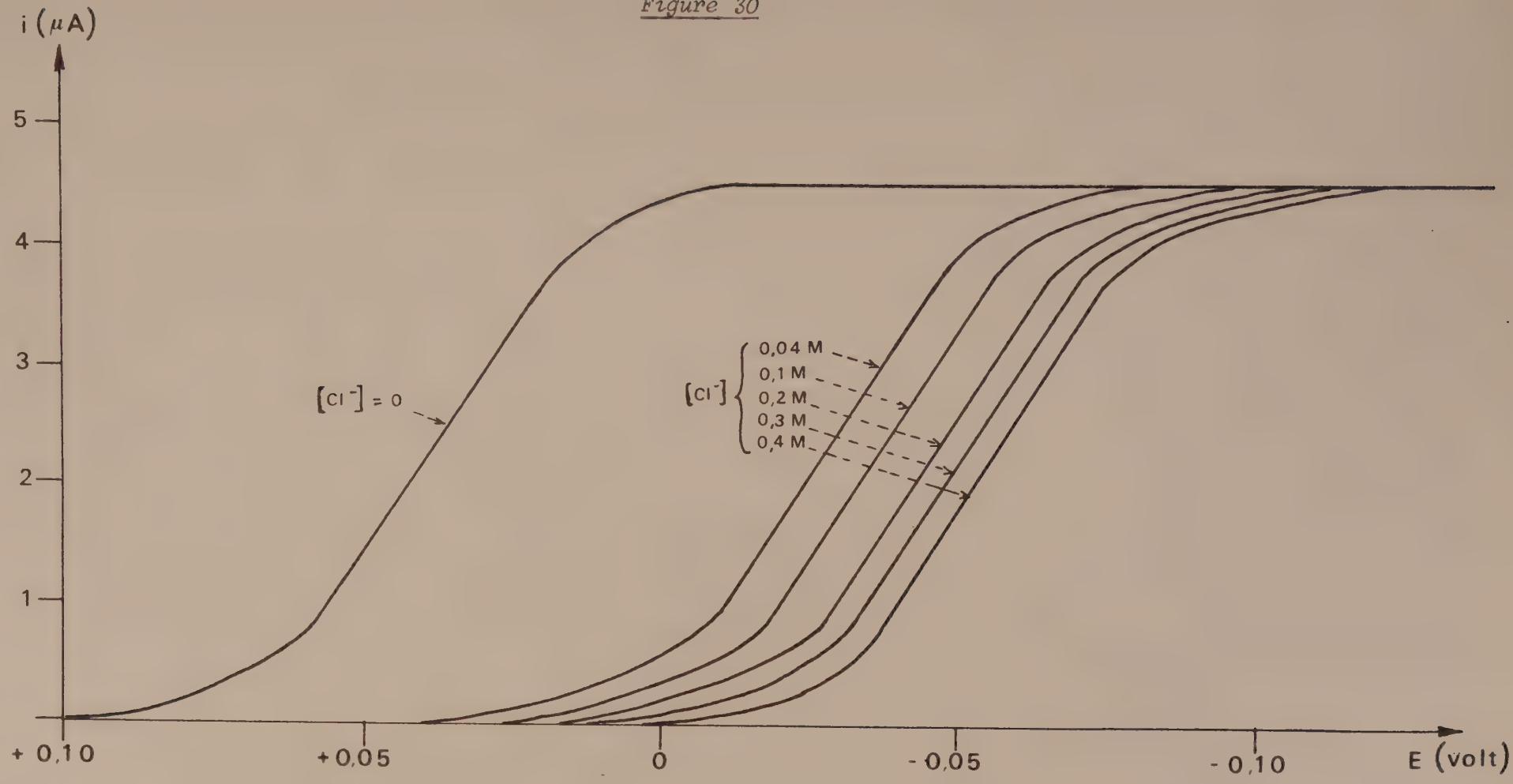
Les valeurs de p et de $\log k_{Cl}$ ont été obtenues par la construction de la courbe expérimentale $\Delta E_{1/2} = f(\log [Cl^-])$ représentée sur la figure 31. On a :

$$p = 1$$

$$\log k_{Cl} = 3{,}6 \pm 0{,}1$$

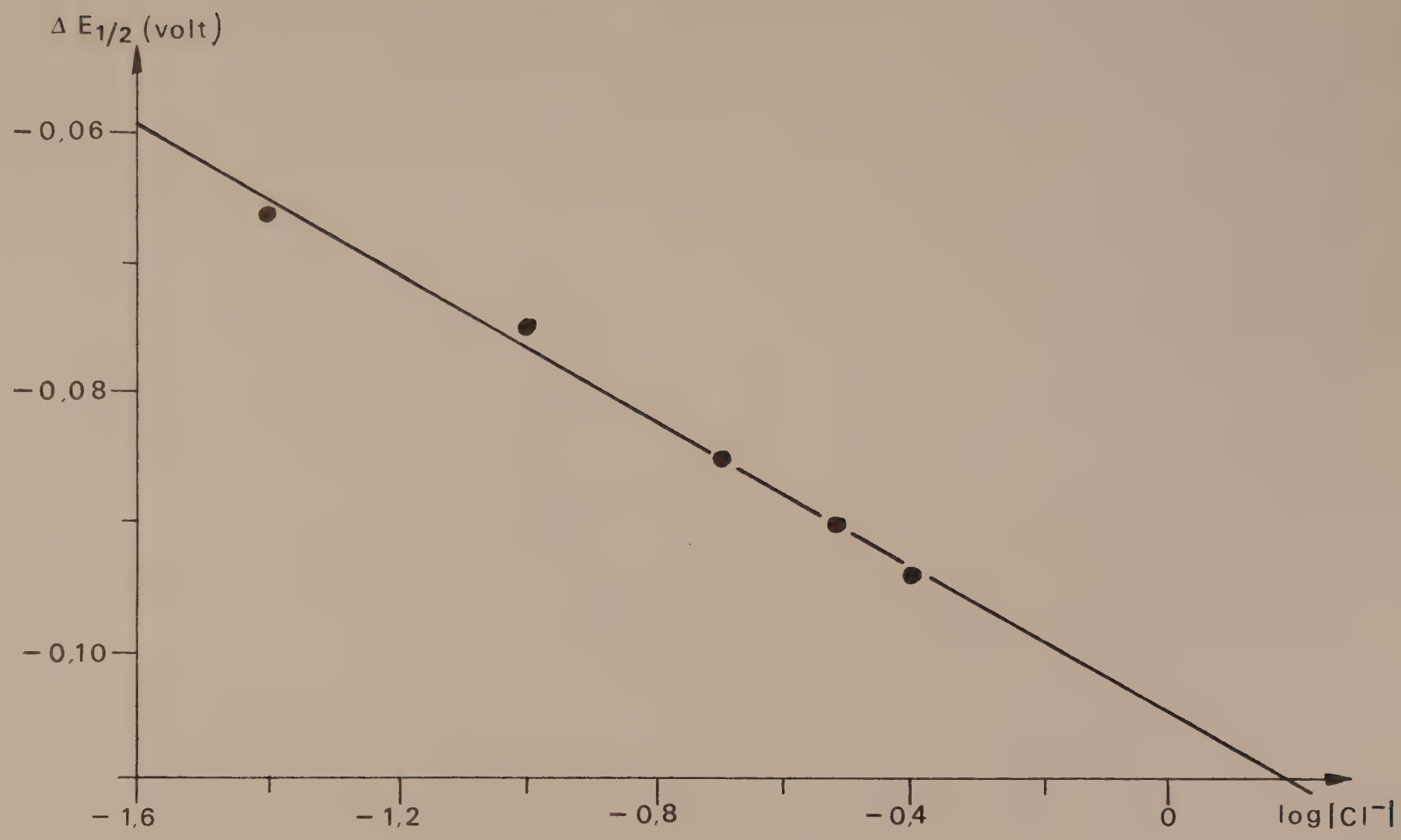
Cette valeur est en bon accord avec celles qui ont été déterminées par potentiométrie et calorimétrie, ainsi que celles de la littérature.

Figure 30



Déplacement du potentiel de demi-vague du complexe EDTA mercurique par addition du chlorure de sodium

Figure 31



Courbe expérimentale $\Delta E_{1/2} = f(\log[Cl^-])$

DISCUSSION ET CONCLUSION

Ce travail a permis tout d'abord d'isoler un certain nombre de nouveaux complexes EDTA mercuriques à l'état solide.

On a ainsi mis en évidence une phase "neutre" $Na_2HgY.6,5H_2O$ et une phase "acide" $H_2HgY.H_2O$. L'analyse thermogravimétrique révèle par ailleurs l'existence d'hydrates intermédiaires dans la phase "neutre" à 4,5 et 1 molécules d'eau et montre que la structure du complexe reste stable jusqu'à 130°C environ. En dessous de cette température limite, les phases anhydres "neutre" et "acide" reprennent réversiblement l'eau perdue précédemment, pour redonner les phases hydratées initiales.

Dans le domaine des complexes mixtes, on a également isolé une série de composés. Il faut également distinguer ici deux types : les complexes mixtes "neutres" : $Na_3Hg(ClO_4)Y.2H_2O$, $Na_3HgClY.5,5H_2O$, $Na_3HgBrY.4,5H_2O$ et $Na_3HgIY.8,5H_2O$, et certains complexes mixtes "acides" correspondants : $H_3Hg(ClO_4)Y.3H_2O$, $H_3HgClY.H_2O$ et $H_3HgBrY.2H_2O$.

La comparaison entre les formules des complexes mixtes neutres et celle du complexe $Na_2HgY.6,5H_2O$ montre que la présence du deuxième coordinat entraîne une diminution du nombre de molécules d'eau dans le cristal, diminution qui s'accentue lorsque la taille de l'ion augmente : $(Cl^-) < (Br^-) < (ClO_4^-)$, excepté dans le cas de l'iodure. Ce comportement particulier se retrouve également dans l'étude spectrométrique infrarouge de ces composés (72), principalement dans le domaine des fréquences correspondant aux groupements carboxyliques. Pour le complexe mixte iodé, d'une manière générale la physionomie du spectre ressemble à celle du complexe $Na_2HgY.6,5H_2O$. La comparaison de la forme des cristaux et de la stabilité thermique de ces deux complexes à l'état solide semble confirmer par ailleurs cette similitude.

Une étude générale de la structure de ces différents complexes à l'état solide présente certainement de l'intérêt mais n'entre pas dans le cadre de ce travail orienté essentiellement sur l'étude physico-chimique des solutions. Par contre, l'existence des complexes mixtes à l'état solide a posé le problème de la réactivité de l'EDTA mercurique en

solution avec ces ions minéraux.

Suivant la nature du sel en présence avec le complexe EDTA mercurique, la formation du complexe mixte peut avoir lieu ou non en solution aqueuse. Dans le cas du perchlorate de sodium, malgré l'existence du complexe mixte obtenu à l'état solide, aucune intéraction perceptible n'est observée en solution avec l'ion complexe HgY^{2-}. Par contre dans le cas des halogénures, l'obtention de complexes mixtes à l'état cristallisé, s'accompagne également de leur apparition en solution aqueuse.

Dans l'étude de la réactivité du complexe EDTA mercurique en solution aqueuse de sels minéraux, on peut distinguer deux types de phénomènes selon que ce milieu réagit ou non avec ce complexe.

Lorsqu'il n'y a pas d'intéraction, on assiste toujours à l'apparition d'un phénomène d'autoassociation du complexe EDTA mercurique, mis en évidence aussi bien par cryométrie que par potentiométrie. On peut remarquer en particulier que la cryométrie en milieu salin est tout à fait appropriée pour aborder l'étude en solution des phénomènes d'associations d'ions complexes, mais qu'elle reste limitée car les interprétations des résultats qui en découlent gardent essentiellement un caractère qualitatif. Par contre, la technique potentiométrique permet de préciser la nature des complexes et les valeurs des constantes d'équilibre.

Cette dernière technique, grâce au traitement des données ph = f(X, c) par la méthode des réductions successives de Schwing (54), combinée à celle de la surface potentiométrique de Lefebvre (55), permet de rendre compte des expériences sans avoir à faire d'hypothèses préalables sur la nature des espèces associées en solution.

L'autoassociation du complexe EDTA mercurique, à la différence des composés analogues des autres éléments de transition divalents, peut être attribuée à une structure particulière du composé mercurique.

Ce phénomène, déjà pressenti pour le complexe de l'éthylènediamine avec le chlorure mercurique (62), tire son origine de la stabilisation très marquée du système coordiné - N - Hg(II) - N - par une disposition axiale (31)(73). Les formes monomères de l'ion HgY^{2-}, telles qu'elles ont été proposées pour les complexes de l'EDTA avec les métaux divalents de transition, c'est-à-dire les formes penta et hexachelatées en équilibre (16 à 27) ne peuvent conduire à cette disposition préférentielle.

Pour placer deux atomes d'azote en disposition axiale dans la sphère de coordination d'un ion mercurique, il est nécessaire de faire intervenir deux molécules de coordinat EDTA, comme le montre la figure 32. On a donc été amené à envisager en solution une autre forme monomère en équilibre pour le complexe EDTA mercurique : la forme trichelatée, dite "ouverte", par opposition aux formes penta et hexachelatées, dites "fermées" (cf. figure 33).

L'hypothèse de cet équilibre peut être raisonnablement envisagée. En effet, Schwarzenbach (73) a mis en relief, dans le cas des complexes de type MY^{2-}, la fragilité des liaisons azote-mercure (II). Par ailleurs, d'autres auteurs comme Margerum (74) et Kula (75), au cours d'études cinétiques de réactions d'échange de métaux divalents de transition dans les complexes avec l'EDTA, tels que ceux du cuivre, du cobalt et du cadmium, ont envisagé l'existence d'un équilibre entre les formes "ouverte" et "fermée", la réaction d' "ouverture" étant catalysée par les protons.

Ainsi, un ion complexe monomère HgY^{2-} sous la forme trichelatée, possédant un groupement amino-diacétique libre, est susceptible d'établir une liaison de coordination avec l'atome de mercure d'un autre ion complexe monomère HgY^{2-} ou $Hg(OH)Y^{3-}$ de forme "ouverte" conduisant au dimère $(HgY)_2^{4-}$ ou $(HgY)_2(OH)^{5-}$. Par un mécanisme semblable, $(HgY)_2^{4-}$ se combinant avec un nouveau monomère donnerait l'espèce trimère. La stabilité nettement plus grande du trimère $(HgY)_3^{6-}$ par rapport à celle du dimère $(HgY)_2^{4-}$, mise en évidence au cours de l'étude potentiométrique et en bon accord avec les résultats de l'étude cryométrique, peut être interprétée par une structure cyclique, qui expliquerait d'ailleurs l'absence d'ion trimère $(HgY)_3(OH)^{7-}$.

Figure 32

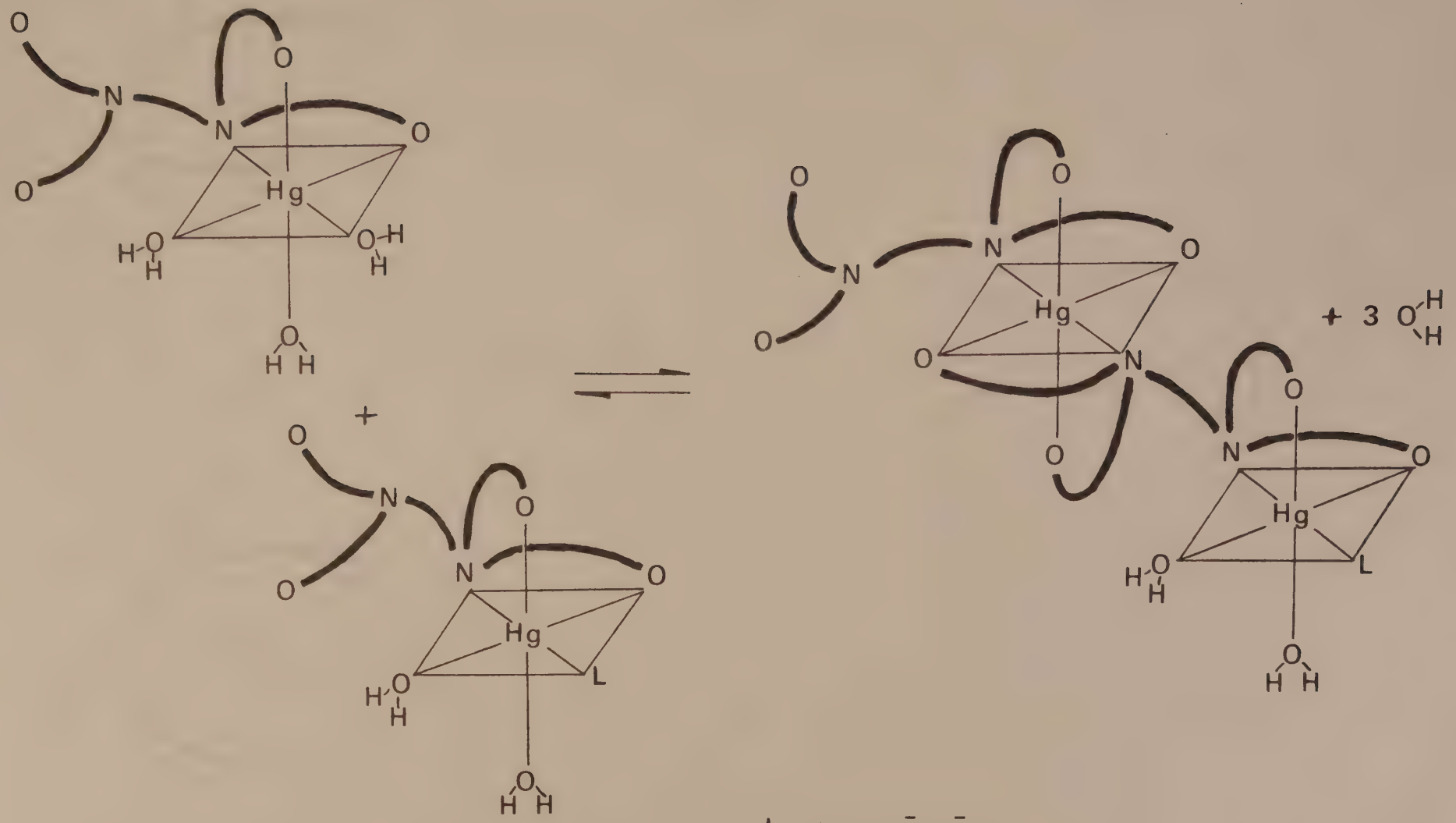
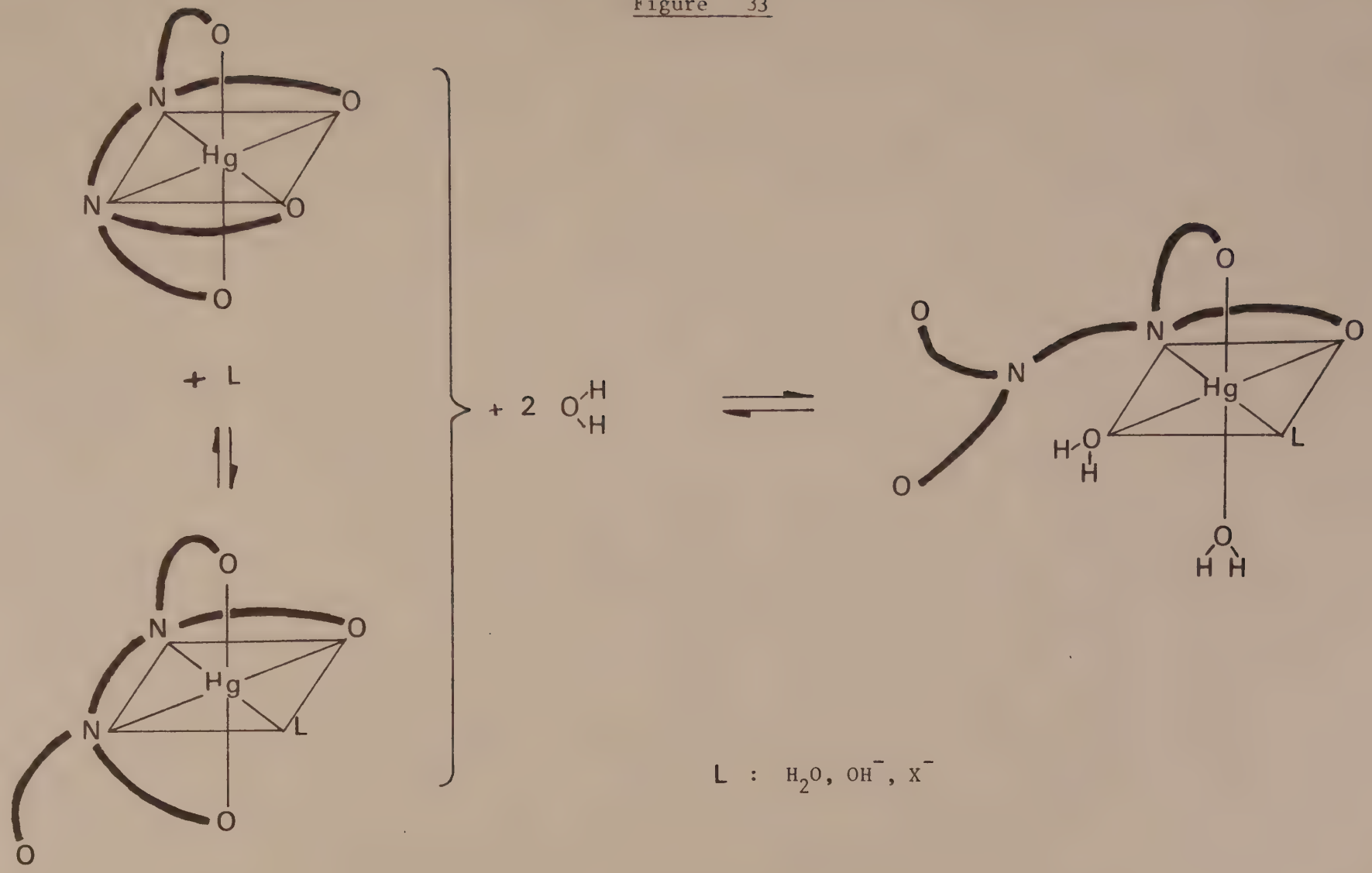


Figure 33



On observe une nette augmentation de l'association en milieu mixte eau-éthanol. Ceci s'interprète bien, comme dans le cas d'un autre équilibre acido-basique (53), par un effet de compétition entre l'hydratation de l'ion HgY^{2-} et son isopolyassociation, ce qui confirme bien le mécanisme représenté sur la figure 32.

Par ailleurs, on constate que l'ion complexe hydroxo $Hg(OH)Y^{3-}$ n'est pas susceptible de se condenser. On peut effectivement supposer qu'un groupement aminodiacétique libre d'un ion complexe mixte de forme "ouverte" ne puisse s'associer à un autre ion complexe du même type, du fait de la présence de la charge négative portée par l'ion hydroxo du complexe mixte, comme le montre la figure 32. De plus dans ces conditions, en milieu acide, les protons se fixeront d'abord sur les atomes d'azote des groupements aminodiacétiques libres (76), ce qui serait en accord avec les résultats de l'étude en solution par spectrométrie infrarouge de Sawyer et Tackett (28).

Lorsqu'il y a intéraction entre l'ion complexe HgY^{2-} et un autre anion contenu dans la solution aqueuse, tel qu'un halogénure, la formation du complexe mixte entre en compétition avec l'autoassociation, au point de rendre ce dernier phénomène pratiquement imperceptible.

On constate que la stabilité des ions complexes mixtes, formés au cours de cette réaction, croît régulièrement dans l'ordre $HgClY^{3-} < HgBrY^{3-} < HgIY^{3-}$, c'est-à-dire dans le même sens que celle des halogénures correspondants du mercure (II), soit $HgCl^{+} < HgBr^{+} < HgI^{+}$ ou même $HgCl_2 < HgBr_2 < HgI_2$ (10). Ainsi la formation de ces complexes mixtes dans un milieu déterminé semble bien liée à l'aptitude du deuxième coordinat à se complexer avec l'ion mercurique.

On peut penser que le caractère particulier du système coordiné axial - N - Hg(II) - N - mis en relief au cours de ce travail, aura également une influence sur les complexes mixtes mercuriques formés avec des coordinats azotés : hydrazine, amines, polyamines et acides aminés. On trouve dans la littérature des exemples de formation de complexes mixtes à partir des ions MY^{2-} et de ces composés azotés, mais ils ne concernent

pas l'ion mercurique (32 à 35) (77 à 81).

Nous avons par exemple pu mettre en évidence par potentiométrie un composé de formule $(HgY)_2\ (en)^{4-}$, dans lequel les atomes d'azote de la molécule d'éthylènediamine (en) seraient coordinés chacun avec un ion HgY^{2-} différent (72), alors que dans le cas des autres éléments de transition, on aboutit à la formule $(MY)en^{2-}$ où la coordination de deux atomes d'azote de l'éthylènediamine se ferait avec le même cation métallique à la place de deux groupements carboxyliques du même ion MY^{2-}, comme l'envisagent Kirson et Citron (32)(77)(78) et le confirment Bhat et ses collaborateurs (33)(79).

En conclusion, il est intéressant de noter que, parmi les complexes de l'EDTA avec les métaux divalents de transition, celui du mercure, malgré une très grande stabilité, se distingue par une importante réactivité vis-à-vis du solvant (solvatation), des autres coordinats (formation de complexes mixtes) et même vis-à-vis de lui-même (autoassociation). Cette réactivité résulte essentiellement d'une part de l'aptitude de l'ion mercurique à donner des liaisons de coordination avec de nombreux composés et d'autre part du caractère particulier du système coordiné - N - Hg(II) - N - .

ANNEXE

Tableau X

Milieu aqueux : $Na^{+}(ClO_4^{-}) = 2\ M$

log V	1-X	ph	S_X	$-\left(\frac{\delta S}{\delta \log V X}\right)$	pA
0,60	0,10	10,21	1,063	0,086	0,68
	0,20	9,86	2,065	0,153	0,76
	0,30	9,64	3,038	0,211	0,84
	0,40	9,46	3,993	0,276	0,93
	0,50	9,29	4,931	0,334	1,03
	0,60	9,14	5,852	0,389	1,14
	0,70	8,95	6,758	0,447	1,29
	0,80	8,73	7,642	0,500	1,47
	0,90	8,41	8,500	0,562	1,77
0,80	0,10	10,09	1,049	0,069	0,87
	0,20	9,74	2,040	0,124	0,95
	0,30	9,53	3,003	0,176	1,02
	0,40	9,34	3,946	0,227	1,11
	0,50	9,19	4,872	0,274	1,20
	0,60	9,03	5,784	0,324	1,31
	0,70	8,85	6,677	0,374	1,44
	0,80	8,63	7,552	0,423	1,63
	0,90	8,29	8,399	0,477	1,94
1,00	0,10	9,99	1,037	0,053	1,06
	0,20	9,64	2,017	0,095	1,13
	0,30	9,42	2,969	0,141	1,20
	0,40	9,25	3,902	0,178	1,28
	0,50	9,10	4,820	0,214	1,36
	0,60	8,93	5,722	0,259	1,48
	0,70	8,76	6,606	0,302	1,60
	0,80	8,53	7,471	0,345	1,80
	0,90	8,19	8,307	0,392	2,11

Tableau X (suite)

Milieu aqueux : $Na^{+}(ClO_4^{-}) = 2$ M

log V	1-X	ph	S_X	$-\left(\frac{\delta S}{\delta \log V}\right)_X$	pA
1,20	0,10	9,93	1,028	0,037	1,25
	0,20	9,37	2,002	0,067	1,32
	0,30	9,36	2,947	0,106	1,39
	0,40	9,19	3,875	0,129	1,45
	0,50	9,02	4,786	0,154	1,54
	0,60	8,85	5,680	0,194	1,65
	0,70	8,68	6,556	0,229	1,78
	0,80	8,45	7,414	0,268	1,97
	0,90	8,08	8,242	0,307	2,30
1,40	0,10	9,88	1,022	0,021	1,44
	0,20	9,52	1,989	0,038	1,50
	0,30	9,31	2,929	0,071	1,57
	0,40	9,14	3,852	0,081	1,63
	0,50	8,96	4,757	0,094	1,72
	0,60	8,78	5,644	0,129	1,83
	0,70	8,59	6,512	0,157	1,97
	0,80	8,37	7,361	0,190	2,15
	0,90	7,97	8,181	0,222	2,50
1,60	0,10	9,89	1,019	0,005	1,63
	0,20	9,51	1,986	0,009	1,69
	0,30	9,30	2,918	0,025	1,74
	0,40	9,12	3,842	0,031	1,81
	0,50	8,93	4,749	0,034	1,90
	0,60	8,75	5,629	0,064	2,01
	0,70	8,56	6,493	0,084	2,14
	0,80	8,34	7,338	0,113	2,32
	0,90	7,93	8,154	0,137	2,68

Tableau XI

Milieu aqueux : $Na^{+}(NO_3^{-}) = 2$ M

log V	1-X	ph	S_X	$-(\frac{\delta S}{\delta \log V})_X$	pA
0,60	0,10	10,09	1,047	0,077	0,68
	0,20	9,77	2,036	0,151	0,76
	0,30	9,51	2,997	0,223	0,84
	0,40	9,34	3,939	0,290	0,93
	0,50	9,17	4,863	0,360	1,03
	0,60	9,00	5,772	0,431	1,16
	0,70	8,81	6,663	0,500	1,31
	0,80	8,60	7,533	0,569	1,50
	0,90	8,27	8,377	0,644	1,81
0,80	0,10	9,96	1,033	0,060	0,87
	0,20	9,61	2,011	0,118	0,94
	0,30	9,40	2,960	0,172	1,02
	0,40	9,22	3,892	0,230	1,10
	0,50	9,05	4,805	0,288	1,20
	0,60	8,87	5,701	0,346	1,33
	0,70	8,69	6,579	0,402	1,47
	0,80	8,47	7,437	0,460	1,66
	0,90	8,14	8,269	0,527	1,97
1,00	0,10	9,86	1,025	0,042	1,07
	0,20	9,52	1,993	0,086	1,13
	0,30	9,31	2,934	0,120	1,19
	0,40	9,12	3,856	0,170	1,28
	0,50	8,95	4,759	0,217	1,38
	0,60	8,78	5,646	0,261	1,49
	0,70	8,59	6,514	0,305	1,63
	0,80	8,37	7,362	0,352	1,82
	0,90	8,03	8,183	0,410	2,13

Tableau XI (suite)

Milieu aqueux : $Na^+(NO_3^-) = 2$ M

log V	1-X	ph	S_X	$-\left(\frac{\partial S}{\partial \log V X}\right)$	pA
1,20	0,10	9,80	1,016	0,025	1,26
	0,20	9,47	1,977	0,053	1,31
	0,30	9,24	2,912	0,069	1,37
	0,40	9,04	3,824	0,110	1,46
	0,50	8,88	4,718	0,146	1,54
	0,60	8,69	5,597	0,176	1,66
	0,70	8,49	6,457	0,207	1,80
	0,80	8,29	7,296	0,243	1,98
	0,90	7,95	8,108	0,292	2,28
1,40	0,10	9,75	1,012	0,007	1,45
	0,20	9,42	1,967	0,021	1,49
	0,30	9,19	2,899	0,038	1,56
	0,40	8,98	3,805	0,050	1,64
	0,50	8,82	4,693	0,075	1,72
	0,60	8,65	5,566	0,091	1,82
	0,70	8,45	6,422	0,110	1,95
	0,80	8,22	7,256	0,134	2,14
	0,90	7,88	8,062	0,175	2,45
1,60	0,10	9,72	1,013	-	1,65
	0,20	9,39	1,967	-	1,68
	0,30	9,17	2,900	-	1,74
	0,40	8,95	3,803	-	1,82
	0,50	8,79	4,688	0,004	1,90
	0,60	8,61	5,556	0,006	1,99
	0,70	8,42	6,413	0,012	2,12
	0,80	8,19	7,244	0,025	2,31
	0,90	7,85	8,043	0,045	2,60

Tableau XII

Milieu mixte eau-éthanol, $Na^{+}(NO_3^{-})$ = 2 M

log V	1-X	ph	S_X	$-(\frac{\delta S}{\delta \log V X})$	pA
1,00	0,10	10,36	1,080	0,09	1,08
	0,20	9,97	2,094	0,16	1,17
	0,30	9,75	3,080	0,23	1,26
	0,40	9,58	4,045	0,29	1,34
	0,50	9,39	4,993	0,34	1,45
	0,60	9,25	5,925	0,39	1,55
	0,70	9,07	6,840	0,45	1,69
	0,80	8,84	7,737	0,51	1,89
	0,90	8,49	8,604	0,56	2,21
1,20	0,10	10,19	1,062	0,09	1,28
	0,20	9,84	2,062	0,16	1,37
	0,30	9,61	3,034	0,23	1,45
	0,40	9,44	3,988	0,29	1,54
	0,50	9,27	4,924	0,34	1,64
	0,60	9,14	5,845	0,39	1,74
	0,70	8,95	6,748	0,45	1,88
	0,80	8,73	7,633	0,51	2,08
	0,90	8,39	8,490	0,56	2,39
1,40	0,10	10,04	1,045	0,07	1,47
	0,20	9,71	2,030	0,13	1,54
	0,30	9,50	2,989	0,19	1,62
	0,40	9,32	3,930	0,25	1,71
	0,50	9,17	4,855	0,31	1,80
	0,60	9,02	5,764	0,37	1,91
	0,70	8,83	6,656	0,42	2,06
	0,80	8,62	7,528	0,48	2,24
	0,90	8,28	8,374	0,53	2,55

Tableau XII (suite)

Milieu mixte eau-éthanol, $Na^{+}(NO_3^{-})$ = 2 M

log V	1-X	ph	S_X	$-(\frac{\delta S}{\delta \log V}_X)$	pA
1,60	0,10	9,92	1,035	0,03	1,66
	0,20	9,59	2,009	0,08	1,73
	0,30	9,39	2,957	0,12	1,79
	0,40	9,22	3,887	0,17	1,87
	0,50	9,05	4,800	0,22	1,97
	0,60	8,90	5,698	0,27	2,07
	0,70	8,73	6,579	0,31	2,20
	0,80	8,52	7,442	0,36	2,38
	0,90	8,17	8,277	0,41	2,70
1,80	0,10	9,86	1,033	0,01	1,85
	0,20	9,51	2,000	0,03	1,91
	0,30	9,30	2,941	0,06	1,98
	0,40	9,14	3,864	0,10	2,05
	0,50	8,97	4,769	0,14	2,14
	0,60	8,81	5,658	0,18	2,25
	0,70	8,64	6,530	0,22	2,38
	0,80	8,42	7,384	0,26	2,56
	0,90	8,08	8,210	0,30	2,87
2,00	0,10	9,83	1,033	0,00	2,05
	0,20	9,47	1,996	0,01	2,11
	0,30	9,25	2,932	0,04	2,17
	0,40	9,07	3,848	0,07	2,25
	0,50	8,90	4,746	0,10	2,34
	0,60	8,73	5,627	0,13	2,45
	0,70	8,57	6,492	0,16	2,56
	0,80	8,34	7,338	0,20	2,75
	0,90	8,00	8,156	0,24	3,06

Tableau XIV

Milieu aqueux $Na^+(ClO_4^-)$ = 2 M

C.10	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
2,51 M	8,20	0,065	0,064	- 1
	8,50	0,123	0,123	0
	8,80	0,229	0,224	- 5
	9,20	0,437	0,441	+ 4
	9,50	0,622	0,627	+ 5
	9,80	0,780	0,773	- 7
1,59 M	8,20	0,082	0,080	- 2
	8,50	0,156	0,150	- 6
	8,80	0,274	0,269	- 5
	9,20	0,509	0,504	- 5
	9,50	0,683	0,684	+ 1
	9,80	0,820	0,812	- 8
1,00 M	8,20	0,104	0,098	- 6
	8,50	0,188	0,182	- 6
	8,80	0,323	0,318	- 5
	9,20	0,568	0,563	- 5
	9,50	0,740	0,729	-11
	9,80	0,852	0,841	-11

Tableau XIV (suite)

Milieu aqueux $Na^{+}(ClO_4^{-})$ = 2 M

$C.10^2$	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
6,31 M	8,20	0,125	0,118	- 7
	8,50	0,220	0,216	- 4
	8,80	0,370	0,366	- 4
	9,20	0,603	0,611	+ 8
	9,50	0,767	0,762	- 5
	9,80	0,869	0,862	- 7
3,98 M	8,20	0,148	0,139	- 9
	8,50	0,254	0,249	- 5
	8,80	0,409	0,409	0
	9,20	0,634	0,646	+12
	9,50	0,792	0,784	- 8
	9,80	0,884	0,876	- 8
2,51 M	8,20	0,167	0,159	- 8
	8,50	0,282	0,278	- 4
	8,80	0,440	0,442	+ 2
	9,20	0,660	0,669	+ 9
	9,50	0,803	0,799	- 4
	9,80	0,888	0,886	- 2

Tableau XV

Milieu aqueux $Na^+(NO_3^-)$ = 2 M

C.10	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
2,51 M	8,00	0,057	0,059	+ 2
	8,30	0,110	0,112	+ 2
	8,70	0,244	0,249	+ 5
	9,00	0,400	0,410	+10
	9,30	0,580	0,592	+12
	9,70	0,784	0,780	- 4
1,59 M	8,00	0,077	0,072	- 5
	8,30	0,140	0,137	- 3
	8,70	0,305	0,296	- 9
	9,00	0,474	0,469	- 5
	9,30	0,642	0,647	+ 5
	9,70	0,830	0,816	-14
1,00 M	8,00	0,094	0,088	- 6
	8,30	0,173	0,165	- 8
	8,70	0,357	0,344	-13
	9,00	0,530	0,525	- 5
	9,30	0,695	0,694	- 1
	9,70	0,859	0,845	-14

Tableau XV (suite)

Milieu aqueux $Na^+(NO_3^-)$ = 2 M

$C.10^2$	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
6,31 M	8,00	0,112	0,106	- 6
	8,30	0,205	0,195	-10
	8,70	0,403	0,392	-11
	9,00	0,582	0,572	-10
	9,30	0,727	0,729	+ 2
	9,70	0,877	0,866	-11
3,98 M	8,00	0,131	0,124	- 7
	8,30	0,229	0,225	- 4
	8,70	0,428	0,432	+ 4
	9,00	0,610	0,608	- 2
	9,30	0,750	0,754	+ 4
	9,70	0,889	0,880	- 9
2,51 M	8,00	0,138	0,141	+ 3
	8,30	0,242	0,250	+ 8
	8,70	0,450	0,462	+12
	9,00	0,626	0,632	+ 6
	9,30	0,764	0,770	+ 6
	9,70	0,894	0,890	- 4

Tableau XVI

Milieu mixte eau-éthanol, $Na^+(NO_3^-)$ = 2 M

$C.10^2$	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
10,0 M	8,30	0,066	0,065	- 1
	8,60	0,121	0,124	+ 3
	8,90	0,220	0,226	+ 6
	9,20	0,377	0,381	+ 4
	9,50	0,556	0,568	+12
	9,80	0,723	0,729	+ 6
6,31 M	8,30	0,084	0,081	- 3
	8,60	0,154	0,153	- 1
	8,90	0,275	0,274	- 1
	9,20	0,446	0,448	+ 2
	9,50	0,632	0,636	+ 4
	9,80	0,783	0,781	- 2
3,98 M	8,30	0,104	0,101	- 3
	8,60	0,196	0,188	- 8
	8,90	0,339	0,329	-10
	9,20	0,518	0,517	- 1
	9,50	0,700	0,698	- 2
	9,80	0,833	0,824	- 9

Tableau XVI (suite)

Milieu mixte eau-éthanol, $Na^{+}(NO_3^{-})$ = 2 M

$C.10^2$	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
2,51 M	8,30	0,129	0,125	- 4
	8,60	0,234	0,229	- 5
	8,90	0,400	0,390	-10
	9,20	0,588	0,583	- 5
	9,50	0,759	0,750	- 9
	9,80	0,870	0,857	-13
1,59 M	8,30	0,158	0,153	- 5
	8,60	0,278	0,275	- 3
	8,90	0,455	0,451	- 4
	9,20	0,634	0,641	+ 7
	9,50	0,795	0,789	- 6
	9,80	0,888	0,881	- 7
1,00 M	8,30	0,184	0,185	+ 1
	8,60	0,320	0,323	+ 3
	8,90	0,500	0,507	+ 7
	9,20	0,676	0,687	+11
	9,50	0,817	0,817	0
	9,80	0,893	0,898	+ 5

BIBLIOGRAPHIE

1 - D.T. SAWYER et P.J. PAULSEN,
J. amer. chem. Soc., 81, 816 (1959).

2 - L.V. PETROVA et E.M. YAKIMETS,
Chem. Abstr., 64, 272 g (1966).

3 - W.W. WENDLANDT et G.R. HORTON,
Nature, 187, 769 (1960).

4 - G.S. SMITH et J.L. HOARD,
J. amer. chem. Soc., 81, 556 (1959).

5 - C.L. FOXX et J.L. LAMBERT,
Inorg. Chem., 8, 2220 (1969).

6 - F.S. STEPHENS,
J. chem. Soc., A, 1723 (1969).

7 - S. KIRSCHNER,
J. amer. chem. Soc., 78, 2372 (1956).

8 - N.P. POTAPOVA et L.I. MARTYNENKO,
Chem. Abstr., 68, 90 696 n (1968).

9 - L.I. MARTYNENKO, N.I. PECHUROVA et N.P. POTAPOVA,
Chem. Abstr., 69, 92 485 n (1968).

10 - L.G. SILLEN et A.E. MARTELL (Eds),
"Stability constants of Metal-Ion complexes".Chem. Soc., Spécial Publ. n°17, Chemical Society, London (1964).

11 - W.C.E. HIGGINSON,
J. chem. Soc., 2761 (1962).

12 - R.W. SCHMID et C.N. REILLY,
J. amer. chem. Soc., 78, 5513 (1956).

13 - J.I. WATTERS, J.G. MASON et O.E. SCHUPP,
J. amer. chem. Soc., 78, 5782 (1956).

14 - G. SCHWARZENBACH et G. ANDEREGG,
Helv. chim. Acta, 40, 1773 (1957).

15 - F.S. SADEK et C.N. REILLY,
Analyt. Chem., 31, 494 (1959).

16 - C.K. JØRGENSEN,
Acta chem. Scand., 9, 1362 (1955).

17 - D.W. MARGERUM et H.M. ROSEN,
J. amer. chem. Soc., 89, 1088 (1967).

18 - M. YASUDA,
Bull. chem. Soc. Japan, 41, 134 (1968).

19 - F.J.C. ROSSOTI et H. SUNSHINE,
Chem. Commun., 8, 447 (1968).

20 - T.R. BHAT et M. KRISHNAMURTHY,
J. inorg. nucl. Chem., 25, 1147 (1963).

21 - N.A. MATWIYOFF, C.E. STROUSSE et L.O. MORGAN,
J. amer. chem. Soc., 92, 5222 (1970).

22 - R.G. WILKINS et R.E. YELIN,
J. amer. chem. Soc., 92, 1191 (1970).

23 - W.C.E. HIGGINSON,
J. chem. Soc., A, 1579 (1970).

24 - M.W. GRANT, H.W. DODGEN et J.P. HUNT,
J. amer. chem. Soc., 93, 6828 (1971).

25 - A.E. MARTELL,
Trav. chim. Pays Bas, 75, 781 (1956).

26 - R.J. KULA, D.T. SAWYER, S.I. CHAN et C.M. FINLEY,
J. amer. chem. Soc., 85, 2930 (1963).

27 - R.J. DAY et C.N. REILLY,
Anal. Chem., 36, 1073 (1964).

28 - D.T. SAWYER et J.E. TACKETT,
J. amer. chem. Soc., 85, 2390 (1963).

29 - D.L. WRIGHT, J.H. HOLLOWAY et C.N. REILLY,
Anal. Chem., 37, 884 (1965).

30 - A.P. BRUNETTI, G.H. NANCOLLAS et P.N. SMITH,
J. amer. chem. Soc., 91, 4680 (1969).

31 - R.D. GILLARD et H.M. IRVING,
Chemical Review, 603 (1965).

32 - B. KIRSON,
Bull. Soc. chim. France, 1897 (1960).

33 - T.R. BHAT, D. RADHAMMA et J. SHANKAR,
J. inorg. nucl. Chem., 27, 2641 (1965).

34 - M. KODAMA et K. MIYAMOTO,
Bull. chem. Soc. Japan, 42, 1596 (1969).

35 - N.E. JACKOBS et D.W. MARGERUM,
Inorg. Chem., 6, 2038 (1967).

36 - G. SCHWARZENBACH, SENN et G. ANDEREGG,
Helv. chim. Acta, 40, 1886 (1957).

37 - S. KOMATSU et T. NOMURA,
Chem. Abstr., 65, 16063 c et e (1966).

38 - T. NOMURA,
Bull. chem. Soc. Japan, 41, 2803 (1968).

39 - G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG,
Helv. chim. Acta, 37, 937 (1954).

40 - G. LESGARDS et J. HALADJIAN,
Rev. Chim. min., 8, 423 (1971).

41 - H. MOEHRLE,
Arch. Pharm., 299, 529 (1966).

42 - D. PESCHANSKI,
J. Chim. phys., 50, 634 (1953).

43 - T. NOMURA,
Chem. Abstr., 67, 29074 w (1967).

44 - S. WASHIZUKA,
Chem. Abstr., 68, 9198 g (1968).

45 - J. HALADJIAN et G. CARPENI,
Bull. Soc. chim. France, 1686 (1956).

46 - D.M.H. KERN,
J. amer. chem. Soc., 81, 1563 (1959).

47 - P. SOUCHAY,
Bull. Soc. chim. France, 143 (1948).

48 - M. LEMAIRE,
Thèse de sciences physiques, Lyon (1956).

49 - SCHREINEMAKERS,
Z. phys. Chem., 11, 76 (1893).

50 - P. SOUCHAY et D. PESCHANSKI,
Bull. Soc. chim. France, 439 (1948).

51 - G. LESGARDS et J. HALADJIAN,
J. Chim. phys., 69, 1183 (1972).

52 - G. CARPENI, J. HALADJIAN et POIZE,
J. Chim. phys., 61, 733 (1964).

53 - M. ASSO, E. LANZA, J. HALADJIAN et P. BIANCO,
Bull. Soc. chim. France, 1258 (1971).

54 - J.P. SCHWING,
J. Chim. phys., 61, 508 (1964).

55 - J. LEFEBVRE,
J. Chim. phys., 54, 553 (1957).

56 - S. COMBET, G. LESGARDS et J. BARATTI,
C.R. Acad. Sci., 264, 979 (1967).

57 - R.J. DAY et C.N. REILLEY,
Anal. Chem., 37, 1326 (1965).

58 - T. NOMURA, K. TAKEUCHI et S. KOMATSU,
Chem. Abstr., 68, 119222 t (1968).

59 - T. NOMURA,
Bull. chem. Soc. Jap., 42, 952 (1969).

60 - T. NOMURA et S. KOMATSU,
Chem. Abstr., 71, 56298 n (1969).

61 - G. LESGARDS et J. HALADJIAN,
Rev. Chim. min., 11, 453 (1974).

62 - G. NEWMANN et D.B. POWELL,
J. Chem. Soc., 477 (1961).

63 - J.J. CHRISTENSEN, J. RUCKMAN, D.J. EATOUGH et R.M. IZATT,
Thermochim. Acta, 3, 203 (1972).

64 - M. BARRES, J.P. DUBES, R. ROMANETTI, H. TACHOIRE et C. ZAHRA.
Thermochim. Acta, 11, 235 (1975).

65 - J.P. REDOUTE,
Thèse de spécialité, Marseille (1973).

66 - E. CALVET et H. PRAT,
Microcalorimétrie, Masson éd., Paris (1956).

67 - P. LEYDET,
Thèse de spécialité, Marseille (1963).

68 - R. ROMANETTI,
Thèse de sciences physiques, Marseille (1973).

69 - J.J. CHRISTENSEN, J. RUCKMAN, D.J. EATOUGH et R.M. IZATT,
Thermochim. Acta, 3, 203, 219, 233 (1972).

70 - H.A. LAITINEN, E.I. ONSTOTT, J.C. BAILAR et S. SWANN,
J. amer. chem. Soc., 71, 1550 (1949).

71 - J. ROBIN,
Introduction aux méthodes électrochimiques, Masson éd. (1967).

72 - G. LESGARDS,
Travaux non publiés.

73 - G. SCHWARZENBACH et G. ANDEREGG,
Z. anorg. allgem. Chem., 282, 286 (1955).

74 - D.W. MARGERUM, D.L. JANES et H.M. ROSEN,
J. amer. chem. Soc., 87, 4463 (1965).

75 - R.J. KULA et D.L. RABENSTEIN,
J. amer. chem. Soc., 89, 552 (1967).

76 - D.T. SAWYER et J.E. TACKETT,
J. amer. chem. Soc., 85, 314 (1963).

77 - B. KIRSON et I. CITRON,
Bull. Soc. chim. France, 365 (1959).

78 - I. CITRON,
Anal. chim. Acta, 26, 446 (1961).

79 - T.R. BHAT et M. KRISHNAMURTHY,
J. inorg. nucl. Chem., 25, 1147 (1963).

80 - J. ISRAELI et M. CECCHETTI,
J. inorg. nucl. Chem., 30, 2709 (1968).

81 - A. Ya FRIDMAN,
Chem. Abstr., 78, 48782 u (1973).